

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le grade de Docteur-ès-Sciences Physiques

par

André REVILLON

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié d'Enseignement ès-Sciences Physiques

Attaché de Recherche au C. N. R. S.

Première Thèse

RELATIONS ENTRE LES PROPRIETES INTRINSEQUES DES CATALYSEURS OXYDE DE CHROME SUR SUPPORT ET LEUR ACTIVITE DANS QUELQUES REACTIONS

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 3 Mars 1967 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE, Président

G. VALLET

Y. TRAMBOUZE

A. GUYOT

} Examineurs

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

20, Rue François Garcin — LYON (3^e)

1967

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le grade de Docteur-ès-Sciences Physiques

par

André REVILLON

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié d'Enseignement ès-Sciences Physiques

Attaché de Recherche au C. N. R. S.

Première Thèse

RELATIONS ENTRE LES PROPRIETES INTRINSEQUES DES CATALYSEURS OXYDE DE CHROME SUR SUPPORT ET LEUR ACTIVITE DANS QUELQUES REACTIONS

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 3 Mars 1967 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE, Président

G. VALLET
Y. TRAMBOUZE }
A. GUYOT } Examineurs

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

20, Rue François Garcin — LYON (3°)

1967

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle

MM. PAVANS de CECCATTY

MERLIN

DUFAY Maurice

PHILBERT

COHEN-ADAD

DAVID Louis

CHANEL

MAURY

DEPRAZ

GAUTHIER Jean

GAUME

UZAN

LEGAY

LAFORGUE

GERMAIN

N...

Zoologie

Chimie analytique

Physique de l'atmosphère

Physique nucléaire

Chimie

Géologie générale

Psychophysiologie

Méthodes mathématiques de la

physique

Physique nucléaire

Chimie

Physique expérimentale

Physique

Biologie animale

Physique

Chimie

Chimie organique

Professeurs sans chaire

FERON

CHENEVOY

GINET

ASCH

MICHEL Pierre

Mle MAITROT

GEVIN

PONASSE

d'INCAN

LEFEBVRE

PERNET

CHERY

BERGEON

Mle GAUTHERON

DESCOTES

ERBEIA

Mme ERICSON

LEMOIGNE

MARTEL

MATHIEU

MICHEL Georges

Mathématiques

Géologie appliquée

Zoologie

Physique

Minéralogie

Physique

Géologie générale

Mathématiques

Physique C. S. U.

Mathématiques

Mathématiques

Physique

Physique C. S. U.

Chimie biologique

Chimie organique

Physique

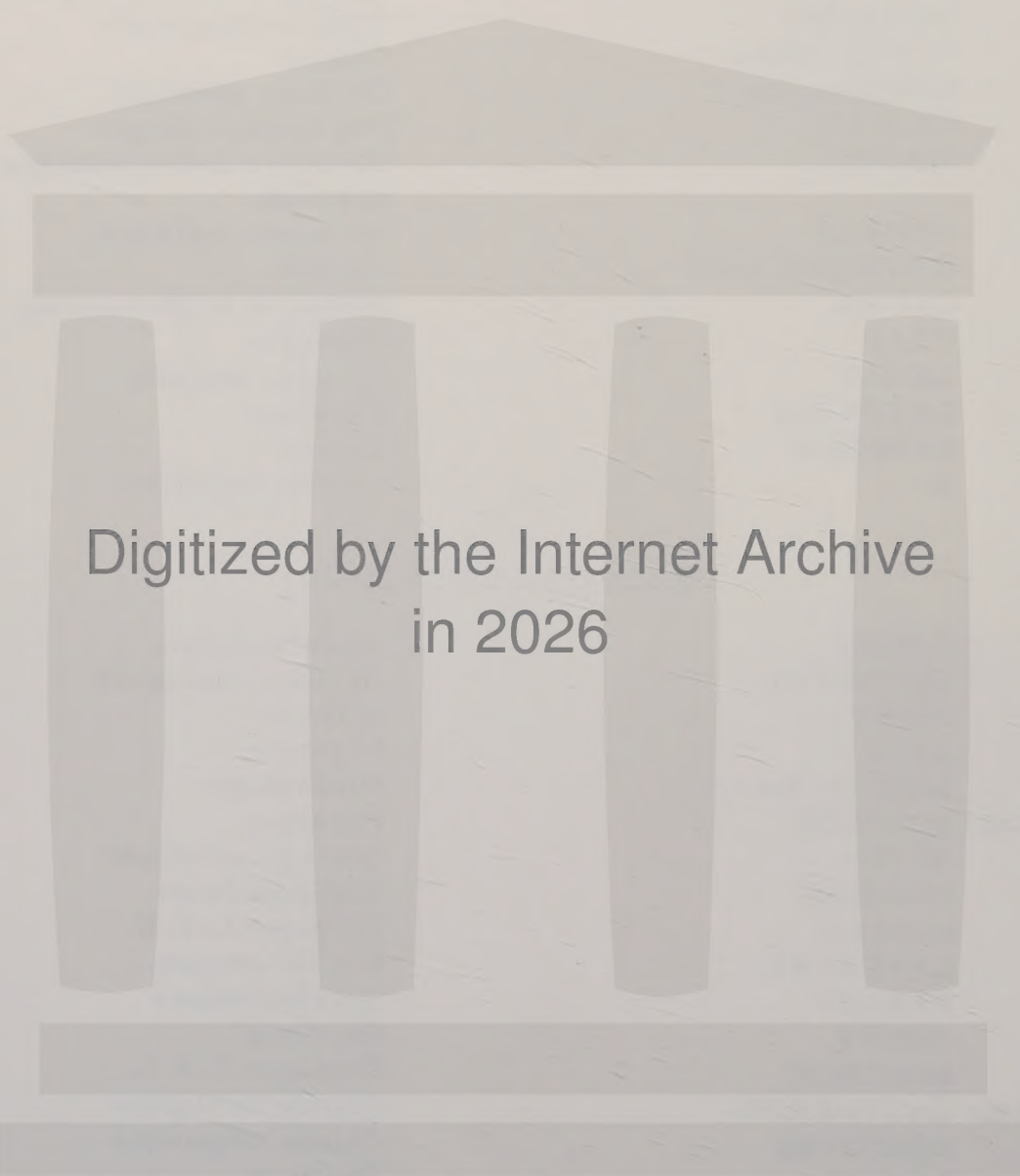
Physique générale

Botanique

Mécanique

Mécanique des fluides

Biochimie



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552609_0016

Maîtres de Conférences

MM.	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCO	Géologie générale
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique-Electricité
	SCHMITT	Physique C. P. E. M.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle	CALAIS	Mathématiques
	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale
	AUBIN	Analyse numérique
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C. S. U.
	COSNIER	Psychophysiologie
Mle	LAMOURE	Biologie végétale
	PORTHAULT	Chimie C. S. U.
	VALLET	Chimie macromoléculaire
	HAUGAZEAU	Analyse numérique
	ENAY	Géologie
	BERTHET	Biologie végétale C. P. E. M.
	BRUN	Biologie animale
	DELMAU	Physique
	EL BAZ	Physique-Electricité
	FONTANGES	Physiologie
	HUET	Chimie C. P. E. M.

Maîtres de Conférences adjoint

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller Administratif

M.	BURNET
----	--------

Secrétaire Principal honoraire

M.	ROUX
----	------

A Monsieur le Professeur M. PRETTRE

Membre correspondant de l'Institut

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En témoignage de ma
respectueuse gratitude

A Monsieur Y. TRAMBOUZE
Directeur de Recherche au C. N. R. S.
En témoignage de mon vif respect

- - -

A Monsieur A. GUYOT
Maître de Recherche au C. N. R. S.
En témoignage de ma sincère reconnaissance

A mes Parents

AVANT - PROPOS

Il nous plaît de souligner que la continuité de notre formation scientifique a pu être assurée tant par l'enseignement reçu à l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon qui ouvrit notre intérêt à la recherche, que par les professeurs que nous avons retrouvés à l'Institut de Recherches sur la Catalyse où ils ont dirigé notre travail entre 1963 et 1967 avec la plus sûre autorité.

C'est ainsi que notre vive reconnaissance va tout naturellement à Monsieur le Professeur M. PRETTRE qui nous a accordé toutes facilités scientifiques pour l'exécution de ce travail et toute son aide d'humaniste pour l'achèvement de celui-ci.

Nos remerciements vont aussi à Monsieur Y. TRAMBOUZE, Directeur de Recherche au C. N. R. S. qui, parfaitement au courant des résultats obtenus dans son Département a pu favoriser une fructueuse collaboration entre les divers services intéressés par notre étude. Il nous est alors agréable de remercier les personnes ayant effectué des mesures complémentaires à propos de nos catalyseurs. C'est à Monsieur H. CHARCOSSET que nous devons les nombreux résultats concernant la surface des catalyseurs et l'A. T. D. et avec qui de longues discussions nous permirent de jeter un jour nouveau sur le problème étudié.

Monsieur A. GUYOT, après nous avoir proposé un sujet de recherche excitant et fertile en investigations, a su soutenir notre enthousiasme par sa présence constante, la justesse de ses remarques et l'appui de sa connaissance étendue de la polymérisation. La spontanéité de notre gratitude n'a d'égale que la responsabilité qu'il eut dans notre formation.

Cette étude a pu être réalisée grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique, que nous remercions très vivement en la personne de son Directeur Général, Monsieur JACQUINOT et de Monsieur A. CHAPIRO, Directeur de Recherche, qui fut notre parrain de recherche.

Que Monsieur G. VALLET, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon, qui a bien voulu nous faire l'honneur d'accepter d'être de notre jury de thèse, soit remercié.

Enfin, nous voudrions insister sur l'excellent climat général de l'Institut de Catalyse très favorable à une recherche vivante et conduisant à un travail passionnant, tout particulièrement dans le service de Chimie Macromoléculaire, où les propos de laboratoire sont un véhicule de choix pour l'échange des idées et leur réalisation.

RELATIONS ENTRE LES PROPRIETES INTRINSEQUES
DES CATALYSEURS OXYDE DE CHROME SUR SUPPORT
ET LEUR ACTIVITE DANS QUELQUES REACTIONS

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
<u>PREMIERE PARTIE</u>	
LES MATERIAUX ET LEUR CARACTERISATION	
I - PREPARATION DES SUPPORTS ET DES CATALYSEURS	
Le support	3
Dépôt d'oxyde de chrome sur le support	4
II - ETUDES PHYSICO-CHIMIQUES	
Dosages	5
Texture	6
Recouvrement	6
Analyse thermique différentielle	8
III - LES REACTIFS	8
<u>DEUXIEME PARTIE</u>	
ACTIVITE CATALYTIQUE	
I - INTRODUCTION.....	9
II - PROTOCOLE EXPERIMENTAL	
Réacteur	10
Prélèvements	10
Chromatographie	10
III - EXAMEN CRITIQUE DES METHODES EXPERIMENTALES	
Première colonne	11
Deuxième colonne	14
IV - ACTIVITE CATALYTIQUE A PARTIR DE LA PREMIERE COLONNE	
Oligomérisation	25
Polymérisation.....	27
Cas général	30

V - AUTRES TESTS D'ACTIVITE

Craquage du cumène	32
Déshydratation de l'isopropanol	33

TROISIEME PARTIE

RESULTATS

I - LE CATALYSEUR

Introduction	37
Les supports	37
Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs	37
Analyse thermique différentielle	43
Solubilisation de l'aluminium	47

II - LES REACTIONS

Transformation du propène	49
Polymérisation de l'éthylène	57
Autres tests	59

III - LES PRODUITS

Polymères	64
Oligomères	66

QUATRIEME PARTIE

DISCUSSION ET CONCLUSION	71
--------------------------------	----

BIBLIOGRAPHIE	93
---------------------	----

INTRODUCTION

Dans la dernière décade de nombreux travaux ont été consacrés aux catalyseurs permettant d'obtenir, sous faible pression, de hauts polymères à partir d'oléfines. La constitution de ces catalyseurs les divise en deux groupes : organométalliques, du type ZIEGLER-NATTA (1) (par exemple : chlorure de titane et alcoyl-aluminium dans un solvant) et oxyde métallique déposé sur un support, tel celui employé par la "Phillips Petroleum Company". (2).

Ce dernier catalyseur résulte de l'imprégnation d'un support silice-alumine par un composé du chrome, suivie d'un traitement thermique. La silice-alumine est bien connue comme catalyseur de transformation des hydrocarbures : isomérisation, craquage, oligomérisation (appelée improprement polymérisation). Le dépôt de chrome sous forme d'oxyde modifie ces réactions et fait apparaître une véritable activité polymérisante à l'égard des premières α - oléfines.

Ce catalyseur est largement employé industriellement pour la polymérisation de l'éthylène car il est facile à obtenir, peu coûteux, ne nécessite que des conditions de travail modérées et n'a pas besoin d'être éliminé du produit final dont il n'entraîne pas la dégradation ultérieure. Néanmoins son activité décroît rapidement quand le nombre d'atomes de carbone du monomère augmente. De plus, les produits obtenus sont de masse moléculaire assez faible, et comportent une importante fraction amorphe.

Nous avons continué une étude entreprise dans ce laboratoire par J. C. DANIEL (3), qui avait précisé les lois cinétiques générales de la réaction sur un catalyseur typique. Cette étude a été étendue à une grande variété de catalyseurs et complétée par l'analyse des réactions secondaires. La polymérisation obéit à une loi cinétique du premier ordre par rapport au monomère et au catalyseur. La vitesse de réaction est peu affectée par d'importantes variations de la charge de l'autoclave. Des impuretés gazeuses, (4) ou des traces d'eau (5) diminuent l'activité du catalyseur, que l'oxygène empoisonne. Le chrome déposé existe sous plusieurs états de valence, et son degré moyen d'oxydation

influence la vitesse de réaction, l'énergie globale d'activation et les propriétés des polymères obtenus.

L'origine, la nature et le mode d'action des centres actifs sont mal définis. Des travaux utilisant les techniques de résonance paramagnétique électronique, de magnétochimie et de radiochimie destinés à les préciser, ont été poursuivis parallèlement aux nôtres dans ce laboratoire par M. DURRIEU (6). Par d'autres voies, nous avons cherché à établir des relations entre les différents paramètres caractérisant le catalyseur et son activité dans quelques réactions.

A cet effet, nous avons complété la caractérisation chimique de catalyseurs très variés en analysant leur texture et celle du support correspondant, et en mesurant le recouvrement de ce support par l'élément déposé. L'activité catalytique a été déterminée vis-à-vis de la transformation du propène en oligomères et polymères, au moyen d'analyses chromatographiques. Quelques catalyseurs caractéristiques ont été soumis à des tests complémentaires en présence d'éthylène, de cumène ou d'isopropanol. Ces études permettent d'énoncer des relations entre les paramètres de constitution de l'ensemble des catalyseurs et leur activité, et de formuler des hypothèses sur les centres actifs.

PREMIERE PARTIE

LES MATERIAUX ET LEUR CARACTERISATION

I - Préparation des supports et des catalyseurs

Un composé du chrome est déposé sur un support du type silice-alumine.

Le support. On a surtout employé une silice-alumine fabriquée par la Société KETJEN selon le procédé suivant : à une solution de silicate de sodium est ajoutée une solution de sulfate d'aluminium, et l'ensemble est précipité par action de l'ammoniaque, puis lavé à l'eau acidulée. Ce produit contient après calcination 13,5 % d'alumine. La préparation laisse subsister les impuretés suivantes : 0,01 % Na_2O - 0,036 % Fe - 0,60 % SO_4^{2-} et 0,056 % Cl. On a aussi utilisé la silice-alumine à 24,8 % d'alumine de la même firme, l'alumine DEGUSSA (Aluminium Oxyde P) et la silice B. D. H. (BRITISH DRUG HOUSES).

Outre ces produits industriels, nous avons utilisé une silice préparée par échange ionique sur résine, d'un silicate de sodium (R. P.). Enfin nous avons réalisé deux séries de supports à partir de la silice-alumine à 13,5 % d'alumine : la première, par attaque à l'acide chlorhydrique (7) à différentes concentrations, en conservant toujours le même rapport : volume de solution / masse de support (10 ml/g). Cependant pour obtenir une désaluminisation totale, on a employé le mélange azéotropique eau-acide (normalité 6 N, point d'ébullition 107,5°C) pendant 6 heures sous agitation. Les autres attaques sont faites à température ambiante pendant 30 mn sous agitation. Le produit est ensuite lavé abondamment sur verre fritté jusqu'à absence de réaction des eaux de lavage avec le nitrate d'argent, puis séché à l'étuve à 130°C et tamisé.

La seconde série a été obtenue par fixation de sodium (8) au moyen de solution d'acétate ou carbonate, à différentes concentrations (0,2 à 1 ion-g/l) à température ordinaire sous agita-

tion, pendant deux heures. Le produit est lavé jusqu'à disparition de trace d'anion dans le filtrat, ce que l'on contrôle en mesurant le pH, et séché à 130°C et tamisé.

Dépôt d'oxyde de chrome sur le support. Après avoir utilisé différentes techniques d'imprégnation : en solution, à l'ébullition, ou à froid avec dégazage simultané, puis séchage soit à l'étuve, soit par centrifugation simple ou double, nous avons retenu la méthode suivante donnant un catalyseur homogène, de composition souhaitée. Le support, éventuellement sous pression réduite, agité par un vibreur est mouillé progressivement par une solution d'acide chromique ou de nitrate de chrome (R. P.) en quantité juste suffisante pour que l'absorption soit totale, et de concentration calculée pour fixer la quantité de chrome souhaitée.

Quelques catalyseurs ont été préparés de façon particulière.

La silice-alumine a été traitée par une solution de bichromate de sodium de façon à fixer simultanément chrome et sodium (9). Du bichromate d'ammonium a été décomposé thermiquement et chauffé à 700°C sous air, puis lavé et séché à 110°C, ce qui conduit à un oxyde de chrome trivalent, très divisé (10). Un composé chrome-alumine a été préparé par double décomposition de bichromate de potassium et de nitrate d'aluminium suivie de précipitation à l'ammoniaque. Après centrifugation, séchage à 110°C et broyage on obtient une poudre jaune contenant 16 % de CrO_3 et 50 % d' Al_2O_3 , des traces de Ca et K. Le rapport des atomes Al à Cr est 6 et correspondrait à un aluminat de chrome $(\text{AlO}_2)_6\text{Cr}$, qui s'est révélé très faiblement cristallisé. Enfin, du nitrate de chrome a été ajouté à la solution de silicate fraîchement échangé. Le produit a été cogélifié à l'étuve avant d'être broyé et tamisé.

Les produits préparés sont inactifs et doivent être séchés 15 heures à 300°C sous azote, puis traités par l'azote, l'air ou l'oxygène pendant 4 heures entre 300°C et 700°C, le plus généralement à 550°C. Ils sont ensuite conservés sous vide.

Avant activation tout le chrome peut être extrait par l'eau et la solution obtenue utilisée pour imprégner un nouveau support. Le catalyseur extrait peut lui-même être imprégné par une nouvelle solution d'oxyde chromique une ou plusieurs fois. Après activation, en général une partie seulement du chrome est soluble :

le catalyseur résiduel peut subir à nouveau le traitement d'activation, soit directement, soit après imprégnation par une nouvelle quantité d'oxyde de chrome.

II - Etudes physico-chimiques

Les éléments constitutifs des catalyseurs ont été dosés par les méthodes suivantes.

Dosages.

Chrome. Le dosage du chrome s'effectue par iodo-métrie ou manganimétrie après attaque du support. On peut réaliser une attaque alcaline par fusion au peroxyde de sodium et reprise à l'acide sulfurique, ou bien une attaque acide au moyen de l'acide fluorhydrique, après mouillage par l'acide sulfurique, suivie d'une oxydation par l'acide perchlorique. Dans le premier cas on doit éviter la formation d'un gel de silice qui adsorbe une partie du chrome, et dans le deuxième cas, on doit veiller à ce que l'attaque ne soit pas trop violente, et qu'une partie du chrome ne soit pas éliminée en composés volatils.

Le chrome soluble est dosé par iodométrie, après extraction au sohxlet, pendant 10 heures.

Le chrome résiduel peut être dosé après extraction complémentaire à l'acide chlorhydrique (mélange azéotropique), neutralisation et oxydation de la solution. Cette extraction nécessite parfois un très long temps de contact.

La technique d'extraction ne semble pas modifier l'état d'oxydation du chrome, comme l'indiquent des essais témoins effectués sur du bichromate de potassium, du sesquioxyde de chrome et leur mélange. Enfin, les teneurs en chrome soluble et résiduel concordent avec la teneur en chrome total.

Alumine. Selon sa concentration, l'aluminium du support est dosé après dissolution par attaque acide, soit par complexométrie à l'E. D. T. A. , soit par colorimétrie à l'aluminon.

L'alumine présente dans la solution d'extraction du chrome est dosée de la même façon.

Silice. La silice du support est déterminée d'après la perte de poids lors de l'attaque acide qui l'élimine sous forme de SiF_4 .

Dans la solution d'extraction du chrome, le silicium est dosé par colorimétrie du complexe silicomolybdique, après que le chrome ait été éliminé dans une phase organique résultant du traitement à la méthylisobutylcétone.

Chlore. Le chlore subsistant sur le support industriel insuffisamment lavé est dosé par une méthode radiochimique. L'irradiation par neutrons de ^{37}Cl conduit à ^{38}Cl avec émission de rayonnement mesuré par spectrométrie γ .

Sodium. Le sodium fixé sur le catalyseur est dosé par spectrophotométrie de flamme.

Texture.

La texture des supports et des catalyseurs a été déduite de leur isotherme d'adsorption - désorption d'azote, déterminée à la température d'ébullition de l'azote liquide grâce à une microbalance Sartorius-Elektrono I Vakuum. Un dégazage de 15 heures à 300°C sous vide de 10^{-5} torr précédait la mesure. La surface spécifique a été évaluée par la méthode B. E. T. en prenant comme aire d'encombrement de la molécule d'azote $16,2 \text{ \AA}^2$. La distribution en volume des pores a été calculée selon la méthode de PIERCE. (11)

Recouvrement.

La surface de l'oxyde de chrome déposé est déduite de la quantité d'oxygène sélectivement chimisorbé par l'oxyde chromique Cr_2O_3 résultant de la réduction préalable du chrome déposé sous plusieurs états de valence. Le principe et l'application volumétrique ont été décrits par BRIDGES, Mac IVER et TOBIN (12) qui admettent que la quantité d'oxygène chimisorbée est donnée par la différence entre les isothermes d'adsorption de ce gaz, à la température de l'azote liquide, tracées avant et après dégazage d'une heure à -78°C . La méthode adaptée à la microthermogravimétrie (13) donne directement accès à la grandeur cherchée. Les traitements préalables sont effectués à 450°C , température suffisante dans la plupart des cas pour réduire complètement l'oxyde à l'état Cr_2O_3 . Certains catalyseurs ont cependant exigé une température de 550°C pour leur réduction. Cette réduc-

tion par l'hydrogène sous 500 torr durant 13 heures était précédée et suivie de dégazages de 3 heures sous 10^{-5} torr. L'échantillon est refroidi à -78°C (mélange carboglace-acétone) en prenant soin de favoriser les échanges thermiques par introduction d'une légère pression d'argon (10 torr). Cette température atteinte, l'argon est évacué et remplacé par l'oxygène sous une pression voisine de 100 torr, pression qui entre 50 et 150 torr ne modifie pas le résultat. Un palier de poids est obtenu en 30 mn. Une remise sous vide de l'appareil élimine l'oxygène adsorbé physiquement et permet d'atteindre un nouvel équilibre de poids en 15 mn, correspondant à l'oxygène chimisorbé. Le recouvrement théorique maximal de la surface impliquerait l'établissement d'un film bidimensionnel d'oxyde de chrome sur le support. A partir de cette hypothèse, et compte tenu de la structure cristalline d' α - Cr_2O_3 , le calcul montre qu'à une teneur de 1 % de chrome correspond une surface de 12 m^2 d'oxyde de chrome. Le recouvrement réel est déterminé en supposant qu'à surface égale l'oxyde de chrome massique ou déposé chimisorbe la même quantité d'oxygène. Un gramme d'oxyde massique possède une surface de 23 m^2 et chimisorbe 3,293 mg dont 1 mg d'oxygène correspond à une surface d'oxyde de chrome de $6,98\text{ m}^2$, valeur en très bon accord avec celle obtenue par d'autres méthodes. Le rapport des surfaces mesurée et calculée donne le taux de dispersion de l'oxyde de chrome sur support.

La validité de ces mesures suppose que le support ne chimisorbe pas l'oxygène, que le taux de dispersion de l'élément actif massique ou déposé est le même, et que le traitement à l'hydrogène ne modifie pas la dispersion. La première hypothèse est pleinement vérifiée, les autres semblent l'être aussi. La réduction par l'hydrogène est différente de la réduction partielle pendant le traitement d'activation, qui s'accompagne notamment d'une évolution de la texture. Or, le catalyseur réduit possède sensiblement mêmes surface et rayon moyen de pores (398 et 400 m^2 - $20,5$ et $21,3\text{ Å}$ respectivement) que le produit initial et, à degré moyen d'oxydation en chrome variable, on trouve des dispersions différentes, pouvant atteindre l'unité. Il faut remarquer enfin que le monomère réduit rapidement le catalyseur à la mise en contact et qu'ainsi l'élément actif se trouve dans le même état lors de la mesure et de la réaction.

Analyse thermique différentielle.

Le support imprégné, seulement dégazé pendant 20 h. à température ambiante sous un vide de 10^{-5} torr, est soumis, généralement sous air sec mais aussi sous azote, à un traitement thermique en température linéairement croissante à raison de $10^{\circ}/\text{mn}$. L'élément de référence est du kieselguhr, car des essais avec le support mouillé et dégazé n'ont pas donné de résultats intéressants. Cellule et appareil classiques ont été décrits par ailleurs (14).

III - Les réactifs

Les produits utilisés dans les réactions sont les suivants.

Les monomères et le diluant sont des produits commerciaux livrés en bouteilles métalliques. Ils sont purifiés par passage sur tamis moléculaire (UNION CARBIDE 5 Å) régénéré périodiquement par chauffage à 300°C sous courant d'azote, suivi de désorption sous 10^{-1} torr. Le propène est fourni par la C. F. R. ou ESSO STANDARD et contient du propane et de l'éthane, respectivement 5 % et 1 %. L'éthylène est préparé par l'AIR LIQUIDE et contient en faibles quantités (10^{-3}) propène et éthane, et des impuretés de type oxygéné (10^{-4}) mises en évidence par spectrométrie de masse. Le propane ANTAR contient du propène et de l'éthane à teneurs variables voisines de 10 %. La composition des réactifs est déterminée par analyse chromatographique.

Le cumène utilisé dans le test de craquage est un produit PROLABO purifié sous atmosphère d'azote par distillation à pression réduite (10 torr). L'isopropanol (R. P.) utilisé dans le test de déshydratation est séché sur sulfate de calcium et distillé.

DEUXIEME PARTIE

ACTIVITE CATALYTIQUE

I - INTRODUCTION

Une méthode de mesure de l'activité catalytique a été proposée par J. C. DANIEL dans sa thèse (3). La chromatographie permet de suivre la consommation de monomère (propène) par comparaison avec un étalon interne non altéré (propane). Des prélèvements sont effectués dans la phase gazeuse de l'autoclave réactionnel, qui contient initialement outre le propène et le propane une petite quantité d'éthane comme impureté. La courbe cinétique de polymérisation met en évidence les perturbations apportées par la diffusion et indique la présence probable de composés volatils. La différence entre le rendement ainsi déterminé et celui déduit de la pesée du produit obtenu, baisse avec la température et augmente avec la pression.

L'amélioration de la technique expérimentale conservant le même principe d'étude chromatographique rend plus précise la mesure de la vitesse initiale avant effet de la diffusion, montre la formation effective de composés légers et évalue leur importance.

Ces produits, issus du propène sont des hydrocarbures possédant au moins 4 atomes de carbone. En l'absence de terme éthymologiquement plus rigoureux, le processus complexe qui préside à leur formation est appelé oligomérisation.

II - PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Réacteur. Un mélange d'éthane, propane et propène aux teneurs respectives voisines de 3 - 37 et 60 % en poids est initialement introduit dans un sas, et une ampoule de catalyseur placée dans l'autoclave soigneusement purgé d'air (azote résiduel pur et sec : 10^{-2} torr). Quand l'ensemble sas - autoclave, dans une étuve, est à la température désirée, de l'ordre de 90°C, l'ouverture d'une vanne de communication provoque l'implosion de l'ampoule, et la dispersion du catalyseur au sein du monomère dont la polymérisation commence aussitôt. La pression se stabilise à environ 50 atmosphères dans les deux compartiments de volumes voisins (200 ml). La vanne est refermée au bout d'une minute.

Prélèvements. L'introduction d'un échantillon à analyser dans le chromatographe est réalisée au moyen d'un piston à cavités multiples. Deux sont balayées en permanence par le gaz vecteur des deux circuits de chromatographie, deux autres respectivement égales aux premières peuvent être reliées à une vanne de sortie de l'autoclave par une canalisation mobile, purgée avant chaque injection. Le piston et son cylindre sont en laiton, et des joints toriques assurent l'étanchéité. Par déplacement du piston, les deux cavités du circuit de l'autoclave viennent sur le circuit du chromatographe assurant ainsi l'injection. Celle-ci est totale, instantanée, simultanée dans les deux colonnes, et de volume reproductible suffisamment faible pour ne pas perturber le système étudié et assez important pour permettre la détection de composés présents en faibles quantités par rapport aux réactifs.

Chromatographe. C'est un appareil "F et M 810" à double colonne et détection par ionisation de flamme.

Une première colonne sépare les produits légers dont les pics servent à déterminer l'avancement de la réaction. Elle mesure 50 cm x 4 mm, est remplie d'alumine sodée 80/100 mesh (AEROGRAF) et, utilisée généralement à 135°C pour obtenir une séparation rapide. Elle n'évolue pas en cours d'usage et les temps de rétention des gaz ne varient pas, même après de nombreuses analyses, qualités que ne présente pas le silicagel par exemple.

Le choix de la deuxième colonne est plus délicat, car il faut, après que l'analyse de composition ait été faite sur la première colonne, réaliser en un temps raisonnable (10 mn) une séparation suffisante de nombreux produits d'oligomérisation très voisins dont le nombre d'atomes de carbone peut atteindre 12. L'étude d'une dizaine de phases employées dans des conditions très variées (température - longueur - débit) a permis de retenir la graisse de silicone SE 30 à 10 % sur Chromosorb P ou W de 60/80 mesh (AEROGRAPH). Cette phase elle-même a été employée de diverses façons selon le but recherché : colonne de 1,2 mx4 mm à 135°C pour évaluation rapide des produits formés, ou 2,4 mx4 mm et même 4,5 mx2mm à 75°C ou 115°C pour des identifications meilleures. Des essais à température programmée permettent une bonne séparation, mais celle-ci est longue et difficilement reproductible.

Dans les deux colonnes les débits de gaz vecteur sont choisis de façon à réaliser rapidement les deux analyses successives avec des sensibilités correctes, fonction des débits d'air et d'hydrogène. Ces derniers sont respectivement 300 et 50 ml/mn et celui de gaz vecteur compris entre 20 et 100 ml/mn.

III - EXAMEN CRITIQUE DES METHODES EXPERIMENTALES

Ce paragraphe a pour but d'apprécier l'exactitude des résultats, l'importance des paramètres expérimentaux, montrer la nature des difficultés de mesure, et enfin justifier le choix des méthodes retenues dans l'évaluation des activités.

L'examen des résultats obtenus sur chacune des colonnes sera fait séparément puisque celles-ci répondent à des problèmes différents.

Première colonne.

Cette colonne fournissant des renseignements quantitatifs, il est important de déterminer l'influence des différents facteurs sur les mesures effectuées.

Réponse du détecteur. Le piston permet d'injecter des volumes égaux de propène ou propane, ou encore le mélange du sas dont les poids en chacun des gaz sont connus. Dans les deux cas, les surfaces des pics sont voisines pour des masses ou des volumes égaux de propane et propène. Les surfaces donnent donc directement accès à la composition du mélange.

Temps de rétention vrai. Le mode de détection utilisé ne donne pas de signal avec l'air, et c'est le méthane qui est utilisé pour déterminer le temps de passage d'un gaz sans rétention. Pratiquement on injecte du gaz de Lacq (pic principal CH_4) et on extrapole la courbe des temps de rétention apparents en fonction du nombre d'atomes de carbone, pour ce nombre nul. Nous avons trouvé les temps vrais suivants, en secondes :
éthane 7 - propane 13 - propène 22.

De légères variations de ces temps se répercutent sur la hauteur des pics, et non sur les surfaces. Les anomalies résultantes peuvent être prévues en fonction de la différence D des temps de rétention entre propane et propène, et en se référant à la surface. Pour des composés légers d'une même série, donnant des pics symétriques sans traînée, la largeur du pic est proportionnelle au temps de rétention. La surface varie ainsi comme le produit hauteur x temps de rétention : $s = k h t_r$. Pour le couple propane - propène, le rapport des hauteurs est égal au rapport des surfaces multiplié par l'inverse de celui des temps de rétention $\frac{1}{2} R_h = \frac{1}{2} R_s (t_2/t_1)$. Les variations de t_2/t_1 sont indiquées ci-dessous.

$t_{\text{propène}} \backslash D$	21	21,5	22	22,5	23
9	1,745	1,720	1,695	1,665	1,643
9,5	1,825	1,790	1,760	1,735	1,705
10	1,910	1,865	1,835	1,800	1,765

En utilisant les données précédentes, on peut corriger R_h à partir de D et t ou vérifier la valeur de R_s . Pratiquement D varie entre 8 et 10 et R_h de 1,65 à 1,745.

Température du mélange prélevé. Les mesures sont faites sur le sas à température ambiante et à 84°C. Les temps de rétention sont les mêmes dans les différentes analyses qui donnent des rapports de hauteurs, ou de surfaces, inchangés.

Précision. Pour une même détermination, le rapport des surfaces ou des hauteurs est obtenu à plus ou moins 1 %, dans des conditions identiques.

Répartition sas - autoclave. Le rapport initial R_0 des poids de propane et propène dans l'autoclave doit être en théorie égal à ceux (R_i et R_f) mesurés dans le sas, avant et après détente. En fait, les mesures effectuées en début de réaction (1 mn 30 - 2 mn 30 ...) montrent généralement une diminution, R_i étant supérieur à R_0 lui-même supérieur à R_f . Cette double inégalité ne peut s'expliquer par les quantités de gaz passées dans l'autoclave puisqu'alors R_i supérieur à R_0 entraînerait R_f supérieur à R_i .

D'autres causes invoquées ne peuvent rendre compte de cette diminution. La réduction du catalyseur intéresse principalement le propène, puisque dans un essai utilisant du propane seul, le catalyseur n'est pas complètement réduit, alors qu'il l'est en présence de propène. Cette réduction consommerait 0,7 g de propène par gramme de catalyseur chromé à 3 % dont 2/3 de Cr^{+6} . Les effets de distillation et d'adsorption sont voisins pour les deux gaz puisque leurs courbes de tension de vapeur sont presque confondues, et moins marqués que pour l'éthane, bien plus volatil, qui les accompagne. La baisse de température provoquée par la détente ne peut modifier R puisque des analyses à des températures très différentes donnent le même résultat.

Des essais en absence de catalyseur altèrent moins la valeur de R (moins de 2 %).

La mesure de R dans le sas est insuffisante pour obtenir R_0 qu'il nous a semblé préférable de calculer par extrapolation de la courbe $R(t)$ à $t = 0$. Nous verrons plus loin cette détermination selon la nature de la réaction.

Evolution de la réaction. Le prélèvement en phase gazeuse suffit à rendre compte de l'évolution du mélange, même en présence d'une phase liquide importante. Généralement, celle-ci imprègne le catalyseur, dissout peu de réactifs dont les solubilités, tensions de vapeur et coefficients de partage sont voisins. Des essais où une phase organique était placée initialement dans l'autoclave n'ont pas montré des variations de R supérieures à celles des autres essais.

Conclusion. Dans un intervalle de temps limité, où la réponse du détecteur varie peu, et où les conditions d'analyse sont inchangées, la chromatographie rend compte de la composition du mélange par la mesure du rapport des hauteurs de pics de propane et propène. Les légères variations de température du four d'analyse et de débit de gaz vecteur sont mises en évidence par les modifications des temps de rétention, qui permettent de faire la correction du rapport précédent. C'est donc la valeur R_H qui sera généralement retenue.

Deuxième colonne.

Les produits apparus donnent une multiplicité de pics incomplètement séparés dans une analyse rapide. Il est important de vérifier la réponse du détecteur à de tels produits, et la validité du principe d'une analyse de produits lourds, en mélange, prélevés en cours de réaction. Enfin, ces produits doivent être comparés à un étalon. Un produit étranger introduit dans l'autoclave perturberait la réaction, et une injection extérieure n'est pas reproductible avec une précision suffisante. C'est donc les produits légers (C_{2-3}) qui servent d'étalon, mais leur quantité varie en cours de réaction et ils ne sont pas séparés par cette colonne. Il faut alors utiliser le résultat de la première colonne. Les étalonnages et l'utilisation des résultats sont exposés ici.

Etalonnage à la seringue. Le principe même de la détection par ionisation de flamme suppose une réponse proportionnelle au nombre d'atomes de carbone brûlés. Il est intéressant de vérifier cette loi pour des produits similaires à ceux obtenus (paraffines linéaires ou ramifiées, oléfines). Plutôt que de faire des injections mesurées d'un seul produit, il est préférable d'injecter un mélange de produits pesés car on élimine l'erreur sur la quantité injectée et on se place dans des conditions proches de celles de la réaction.

Les produits utilisés sont : pentane, hexane, 2-hexène, heptane, iso-octane et nonane fabriqués par POLYSCIENCE CORPORATION.

Pour les 10 mélanges étudiés, on fait varier la nature, le nombre et la quantité relative des produits. Les hauteurs et surfaces des pics sont mesurées. Ensuite on calcule leur rapport s/h , le rapport surface/poids (s/p) et le pourcentage de poids ($\%p$) et de surface du pic ($\%s$) pour chaque produit de chaque mélange. Afin de comparer l'ensemble des essais le rapport s/p est ramené à 1 pour le pentane et l'hexane, où ces valeurs sont pratiquement égales.

Pour une série d'hydrocarbures le poids moléculaire augmente proportionnellement au nombre d'atomes de carbone : la réponse théorique est la même à poids injecté égal pour des homologues et, très peu différente s'il s'agit d'oléfines et de paraffines. Ainsi la réponse de l'hexène par rapport au pentane est 1,03 au lieu de 1 pour l'hexane.

Le tableau 1 indique les valeurs moyennes obtenues pour s/h , s/p et donne quelques exemples des valeurs du rapport $A = \%s / \%p$ selon le mélange utilisé. On constate que la réponse réelle s/p est un peu différente de la réponse théorique, et augmente avec le poids moléculaire. Ceci explique que le rapport A varie selon le mélange étudié et ne soit pas représentatif de la composition.

Etalonnage à partir de l'autoclave. Après cette étude de la validité de la réponse intrinsèque du détecteur, il faut considérer la réponse globale à une injection réalisée dans les conditions de la réaction. A cet effet, les hydrocarbures précédents, en ampoule, sont introduits dans l'autoclave où 1 g de support sec inactif joue le rôle de catalyseur. Le mélange gazeux est détendu dans les mêmes conditions que pour une opération catalytique.

On s'assure tout d'abord de la correspondance quantitative des injections liquides et gazeuses. Le rapport de ces volumes est de l'ordre de 100 pour les produits lourds. On vérifie que l'injection par piston ne provoque pas un élargissement important du pic, ce qui montre que le volume à analyser se déplace dans le courant d'azote sans diffusion.

T. 1

Etalonnages par injection à la seringue

	Pentane	Hexane	2- Hexène	Heptane	Iso Octane	Nonane
(p	411		203	97	111	
A	0,91		0,8	1,22	1,42	
(p	60,5		67,5	144,5	49	
A	0,73		0,61	1,3	1,25	
((p	413	410		114 106 220		108
A	0,99	0,93		1,07		1,17
(p	174		279	329		209
A	0,73		0,61	1,3		1,25
((p	80	175		199 240 439		
A	1,07	1,03		0,97		
s/h	3,5	4,2	4,4	4,7	5,4	8,2
s/p	1	1	0,8	1,1	1,05	1,3

Etalonnages 1 - 2 - 3 - 4 à partir de l'autoclave

	C ₂₋₃	Pentane	Hexane	2- Hexène	Heptane	Iso Octane	Nonane	
1	6,3	4,3	5,2		7,7			)
2	5,5	4,4	5,2		7,7			(
3	5,3	4		4,6		8,5	13,5	) (s/h)C _x
4	4,3	3,6		4,4	5,7		14	(
1	1	40	65					)
2	1	115	78					(
3	1	58		71		100	250	) (r _h =h _{C₂₋₃} /h _{C_x}
4	1	72		100	72		80	(
1	1	46	51		42,44			)
2	1	111	56		38,29 16,3			(
3	1	33,6		13		21,6	13,3	) (r _p =p _{C₂₋₃} /p _{C_x}
4	1	45		21	19,5		32	(
1	1	60	79		36			)
2	1	145	82					(
3	1	80		87		88	130	) (r _s =S _{C₂₋₃} /S _{C_x}
4	1	90		100	75		250	(
1	1	0,77	0,65		0,61			)
2	1	0,76	0,62		0,53			(
3	1	0,42		0,15		0,245	0,10	) (r _p /r _s
4	1	0,51		0,18	0,34		0,14	(
log p _{vap. sat} à 55°C		3,16	2,68	2,71	2,26	2,26	1,40	(p en torr)

Pour les 4 essais réalisés nous mesurons hauteurs et surfaces des pics et nous calculons les rapports suivants :

s/h = surface/hauteur pour chacun des pics

r_s = surface du pic C_{2-3} /surface du pic d'hydrocarbure C_x

r_h = hauteur du pic C_{2-3} /hauteur du pic C_x

r_p = poids de C_{2-3} /poids de C_x

La comparaison entre les divers essais est faite en utilisant le rapport r_p/r_s , qui représente la réponse effective. Le tableau 2 contient ces résultats.

On peut aussi considérer la réponse totale R_s/R_p , définie à partir des nouveaux rapports :

R_s = somme des surfaces des pics de tous les hydrocarbures C_x /surface du pic C_{2-3}

R_p = somme des poids d'hydrocarbures/poids de C_{2-3}

Pour les 4 essais, où varient outre la charge totale, les masses relatives de chaque constituant et leur nature, les réponses sont indiquées dans le tableau 3.

Etalonnages 1 - 2 - 3 - 4 à partir de l'autoclave

Essais	Poids Gaz	Poids de C_x	R_s	R_p	R_s/R_p
1	9,5	0,827	0,0575	0,087	0,66
2	11	0,971	0,0527	0,088	0,60
3	13	2,966	0,0388	0,228	0,17
4	13	1,987	0,0575	0,153	0,38

T. 3

Dans un essai le rapport s/h reste pratiquement constant (par exemple 5,35 - 5,7 - 5,9 et 5,7) de même que le rapport r_h (75,5 - 75,3 - 67 et 75). Il en résulte que r_s est lui-même constant (93 - 88 - 75 et 88).

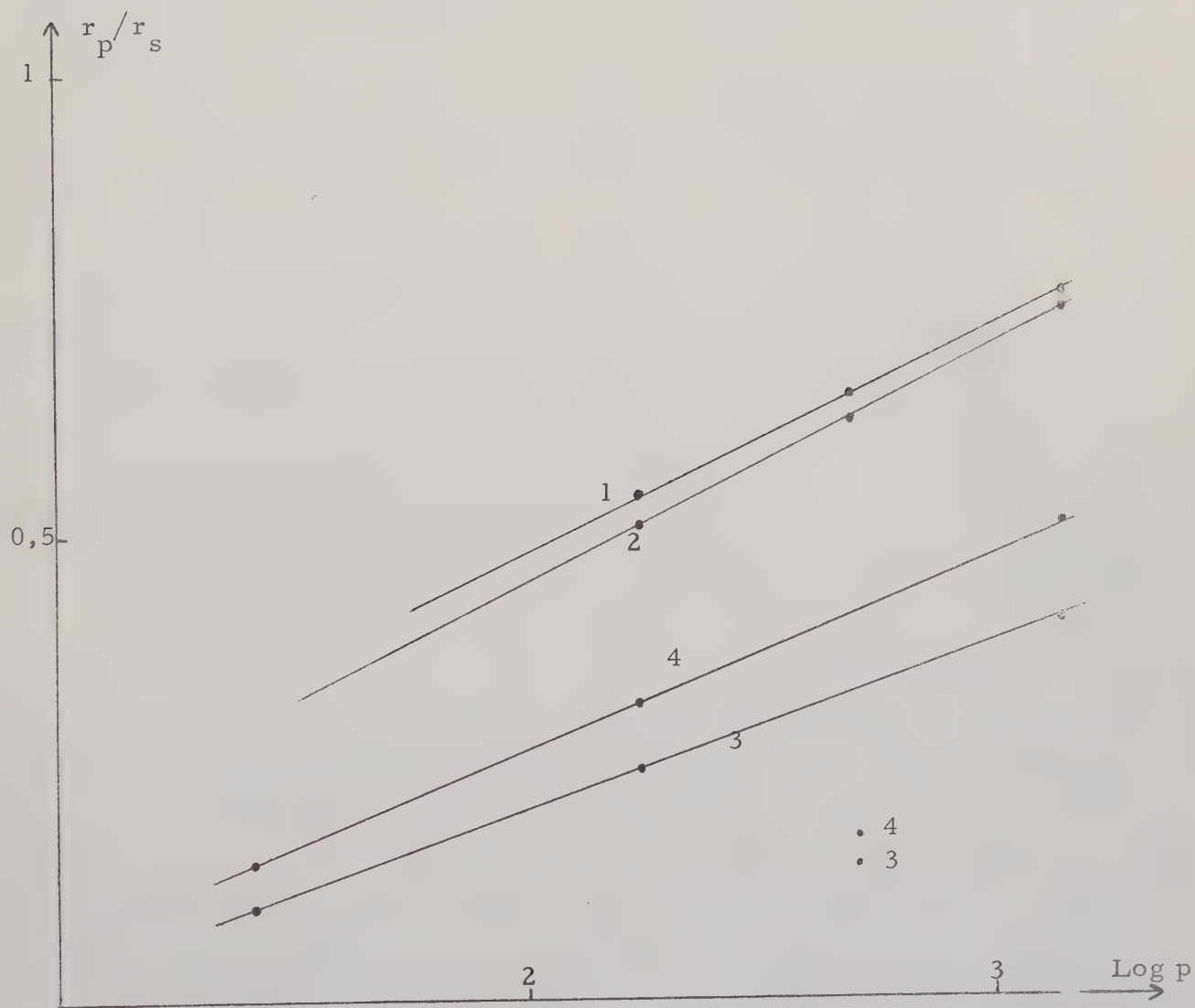


Fig. 1 - Réponse effective pour chaque hydrocarbure (pour 4 essais en autoclave) en fonction du logarithme de leur pression de vapeur saturante à 55°C en torr.

D'un essai à l'autre on retrouve sensiblement les mêmes valeurs pour s/h . Les rapports des hauteurs r_h et des surfaces r_s sont affectés par la masse d'hydrocarbure. Néanmoins, quand la charge totale est faible, la réponse effective r_p/r_s pour un produit varie très peu. Elle diminue quand la charge augmente. De plus, elle diminue lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente, ce qui conduit à penser qu'elle est en relation avec la tension de vapeur saturante de chaque hydrocarbure. On obtient une relation linéaire entre le logarithme de cette pression et la réponse effective de chaque hydrocarbure (exception faite de l'hexène), pour les 4 charges envisagées (fig. 1). La réponse totale diminue quand la charge augmente puisque la réponse effective de chaque hydrocarbure diminue. Pour l'intervalle de masses exploré, cette diminution est sensiblement linéaire. En fait l'extrapolation à masse nulle doit conduire à la réponse unité, et la courbe doit tendre asymptotiquement vers l'axe des abscisses (fig. 2).

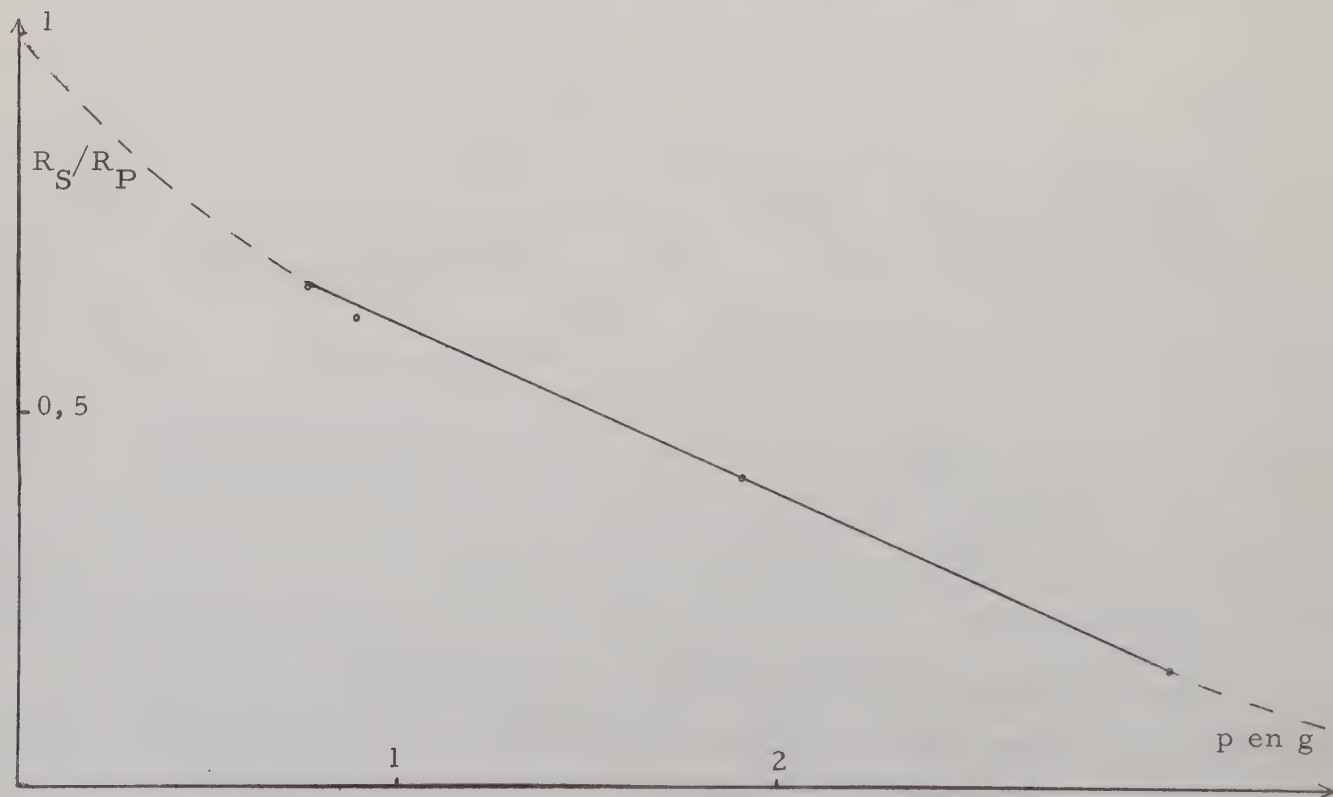


Fig. 2 - Etalonnage en autoclave - Réponse totale en fonction du poids d'hydrocarbures p

Il est intéressant de calculer l'influence des produits lourds sur la réponse totale. A cet effet, on supprime des résultats masse et surface du nonane : la réponse totale est augmentée mais n'atteint pas la valeur trouvée pour la même charge réelle.

Poids sans nonane	Réponse théorique	Réponse trouvée
1, 58	0, 48	0, 39
2	0, 38	0, 23

Il est donc nécessaire de tenir compte de l'ensemble des pics apparus.

La dépendance de la réponse effective à la tension de vapeur saturante laisserait penser que des prélèvements à plus basse température conduisent à une réponse plus faible. En fait, le contraire est observé, et il n'y a pas de relation avec le rapport des tensions de vapeur des hydrocarbures aux gaz, puisque ce rapport décroît avec la température.

Temps de rétention. Celui-ci varie selon le mode d'injection. On peut tenir compte des différences de trajet, par l'injection de gaz de référence (méthane), mais on constate néanmoins que l'écart observé diminue quand le nombre d'atomes de C augmente.

Utilisation des résultats de la 1^o colonne. Le pic dû aux gaz (C₂₋₃) reste pratiquement constant pendant la réaction car les produits secondaires prélevés sont en faible quantité : qu'ils le soient dans l'autoclave en début de réaction ou dans l'échantillon quand leur masse devient importante. Néanmoins ce pic ne peut servir de référence pour évaluer (par le rapport de leur surface à celle de ce pic) les produits formés. Il faut en effet comparer leur surface à celle qu'aurait le propène transformé. Cela exige d'utiliser la composition et le rendement actuel évalués : sur la 1^{ère} colonne, pour calculer à partir du pic global (propane-propène) de la 2^{ème} colonne la surface cherchée. On définit ainsi un nouveau taux de réponse

$r = \text{surface des pics d'oligomères} / \text{surface du pic de propène transformé}$

Ce taux est influencé par la nature et la quantité des oligomères, mais non par la réponse intrinsèque du détecteur à chacun d'eux.

T. 4

Evaluation des oligomères (1)

Temps en mn	Surfaces corrigées des pics (10^3)				Hauteurs corrigées	
	C ₂₋₃	201	215	s _a	201	423
25	2896	18	16	113	47	44
41	2789	24	31	148	61	57
50	2390	21	30	133	54	47
65	3167	24	25	184	65	75
88	3077	24	23	157	70	66
138	3389	27	24	192	84	80
149	3351	29	31	197	85	110
186	3228	26	25	161	73	68
1040	3062	23	19	121	62	60
1065	3330	29	24	163	76	87
1230	3300	24	21	162	71	81
1440) à froid	3392	75	75	733	/	/
1470)	3391	65	70	734	/	/

s_a : surface des pics de temps de rétention : 370 - 423 - 461

Application à une réaction. L'ensemble des résultats précédents montre qu'un dépouillement absolu est impossible car il faudrait multiplier chaque surface de pic par un facteur spécifique du produit pour une teneur, une composition et une charge totale données, or seule la nature des produits peut être déterminée. En première approximation on considère donc que tous les hydrocarbures ont le même comportement lors de l'analyse.

L'étude quantitative des produits consiste à mesurer, en effectuant la correction due aux traînées des pics précédents, les hauteurs et surfaces des divers pics (tableau 4).

Afin d'évaluer dans quelle mesure la hauteur d'un pic de produit léger C_5 ou plus lourd C_8 rend compte de sa surface ou même de la surface de plusieurs pics non séparés, on calcule les rapports $\frac{s}{h}_{201}, \frac{s(370 + 423 + 461)}{h_{423}}, \frac{h_{423}}{h_{201}},$

$\frac{s(370 + 423 + 461)}{s_{201}},$ où 201 - 370 - 423 et 461 sont les temps de rétention en secondes de quelques produits apparus. Le taux de réponse est calculé comme il a été dit dans le paragraphe précédent. De plus, on mesure la participation du pic à 201 dans le monomère transformé (tableau 5).

L'examen des tableaux montre la bonne reproductibilité des injections, tant par la surface du pic de réactifs que les hauteurs des pics d'oligomères. Rapidement les surfaces des pics d'oligomères ne correspondent plus au propène transformé, mais leurs évolutions individuelles restent similaires, et les hauteurs en sont assez représentatives. La dernière colonne T_{201} du tableau 5 est le rapport : (s du pic à 201/s propène transformé)/taux de réponse. La faible variation de ce rapport montre que la quantité : s_{201}/s propène transformé est quasi caractéristique de l'évolution générale.

En conclusion, l'étude quantitative complète des oligomères formés en fonction du propène disparu ne donne qu'un pourcentage qui décroît rapidement avec l'avancement de la réaction. Une évaluation satisfaisante des produits formés est obtenue au début, en considérant un pic de produit léger. Une étude cinétique de l'oligomérisation nécessiterait un grand nombre d'analyses pendant les 20 premières minutes, ce qui est interdit par la durée de chaque mesure. Deux possibilités sont envisageables. Tout

T. 5

Evaluation des oligomères (II)

Temps en mn	$\left(\frac{s}{h}\right)_{201}$	$\left(\frac{s}{h}\right)_a$	$\frac{h_{423}}{h_{201}}$	$\left(\frac{s}{s}\right)_b$	$s_{oligo.}$	$s_{propène}$ transformé	Taux de réponse	$\frac{s_{201}}{\% s_{P.trans.}}$	T_{201}
25	384	255	0,94	6,3	147	254	0,59	7,4	12,5
41	394	260	0,94	6,2	203	320	0,64	7,5	11,8
50	390	283	0,87	6,3	184	296	0,55	7,1	12,8
65	370	245	1,15	7,6	233	500	0,46	4,8	10,5
88	340	238	0,94	6,6	204	560	0,37	4,3	11,6
138	330	240	0,95	7,1	243	840	0,29	3,2	11,1
149	340	270	1,29	6,8	257	885	0,29	3,3	11,3
186	355	237	0,93	6,2	212	950	0,22	2,7	12,2
1040	370	200	0,97	5,3	168	12180	0,077	1	13,0
1065	380	187	1,13	5,7	190	2340	0,081	1,3	16,0
1230	340	195	1,16	6,7	207	2570	0,078	1	12,8
1440 à froid	/	/	/	2,8	1070	2500	0,43	3	7,1
1470	/	/	/	11,2	1050	2500	0,42	2,6	6,8

$$\left(\frac{s}{h}\right)_a = \frac{\text{Surface des pics à 370 - 423 - 461}}{\text{Hauteur du pic à 423}}$$

$$\left(\frac{s}{s}\right)_b = \frac{\text{Surface des pics à 370 - 423 - 461}}{\text{Surface du pic à 201}}$$

d'abord, utiliser deux détecteurs complets (avec électromètre et enregistreur) aux réponses identiques, puisque les résultats fournis par une colonne servent aux calculs pour l'autre colonne, ou bien stocker les prélèvements pour les analyser quand l'étude cinétique de la réaction est terminée. Le paragraphe suivant montrera comment une seule analyse permet de déterminer plusieurs activités. L'étanchéité nécessaire pour le stockage intégral de faibles quantités de gaz n'a pu être réalisée avec simplicité, au moyen d'un piston à nombreuses cavités. Notons encore que ce mode d'analyse est tributaire de la température de la réaction puisque les prélèvements sur l'autoclave froid donnent un taux de réponse cinq fois meilleur, et mettent en évidence des pics nouveaux. A défaut d'étude cinétique, la suite des analyses permet de constater des modifications relatives des pics (fig. 3).

IV - ACTIVITE MESUREE A PARTIR DE LA 1^o COLONNE

Selon que le catalyseur engendre uniquement oligomères ou polymères, les courbes de conversion possèdent des allures différentes. L'analyse détaillée de ces courbes permet de déterminer à la fois activité oligomérisante et polymérisante lorsque les

Oligomérisation.

Théorie. Dans le cas d'oligomérisation pure, on observe en début de réaction, une variation linéaire avec le temps, du rapport R des hauteurs de pics de propane et propène

$$R = R_0 + a t$$

R_0 : rapport initial, t : temps, a : constante d'oligomérisation.

Le rendement, $r = 1 - R_0 / R$, est donc égal à $r = at / (at + R_0)$

La courbe représentative est une branche d'hyperbole passant par l'origine, et y admettant une tangente de pente : limite de r/t quand t tend vers 0, soit a / R_0 . Cette valeur est obtenue aussi par extrapolation à $t = 0$ de la courbe r/t . En traçant les courbes $R(t)$, $r(t)$ et $r(t)/t$, on dispose de 3 manières, non indépendantes pour obtenir a . L'extrapolation de la première courbe conduit à R_0 , valeur utilisée dans les autres estimations.

La validité de ces lois ne dépasse guère quelques minutes : 10 à 20.

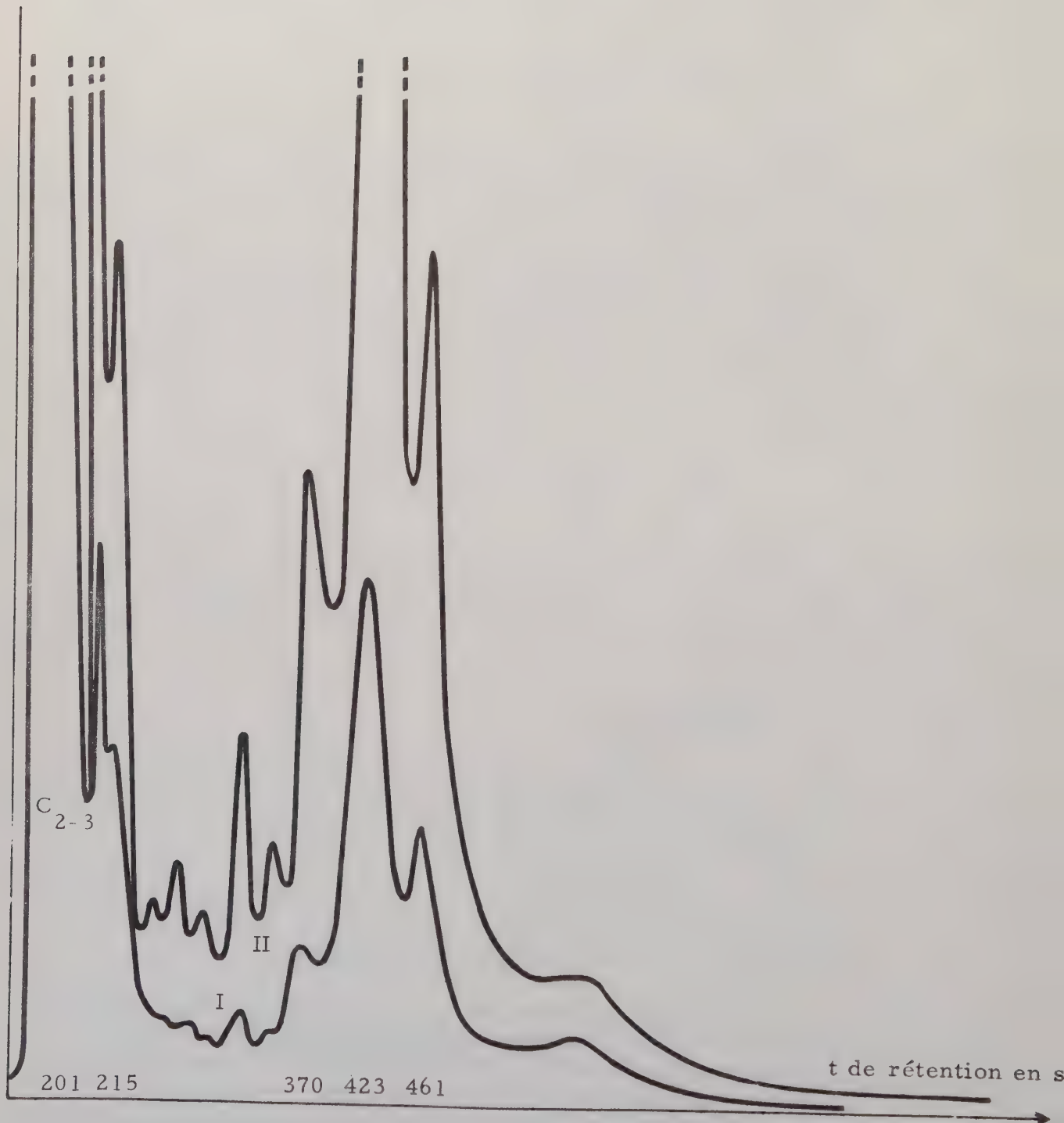


Fig. 3 - Chromatogramme obtenu en cours d'oligomérisation du propène
Prélèvement sur autoclave : à 84°C (I) et froid (II)

Critique. Selon les essais, R_0 varie entre 0,5 et 2, $\underline{a}$ (rapporté au gramme de catalyseur) est de l'ordre de 10^{-4} si les temps sont en secondes.

Il est intéressant d'examiner l'influence des variations de $\underline{a}$ et R_0 sur r , et de comparer sa valeur vraie à une valeur approchée obtenue plus facilement. A cet effet on construit le réseau de courbes $r(t)$ pour différentes valeurs de $\underline{a}$ et R_0 en ayant soin de décaler les abscisses de 10 mn quand R_0 diminue de 0,5, et de choisir les ordonnées inversement proportionnelles à R_0 . Ce réseau a le double intérêt de prévoir le rendement dans les limites suivantes : R_0 compris entre 0,5 et 2 - a 10^5 compris entre 10 et 40 - t inférieur à 10 mn, et de montrer qu'on peut assimiler la courbe à sa tangente à l'origine, donc écrire $r = at/R_0$ avec une précision très acceptable dans les conditions habituelles où $\underline{a}$ est voisin de $20 \cdot 10^{-5}$, R_0 de 1,5 et t inférieur à 600 secondes (fig. 4a).

Polymérisation.

Théorie. Dans le cas d'une polymérisation importante le même rapport R varie exponentiellement avec le temps :

$$R = R_0 e^{kt}$$

où k est la constante de polymérisation. Le rendement est alors

$$r = (e^{kt} - 1)/e^{kt}$$

L'étude de R est faite sur son expression logarithmique, mais là encore une intéressante approximation facilite l'étude.

Critique. La constante k a une valeur faible, de même que $\underline{a}$. Ainsi le développement en série de R

$$R = R_0 \left(1 + \frac{kt}{1!} + \frac{k^2 t^2}{2!} + \frac{k^3 t^3}{3!} + \dots \right)$$

se réduit-il à $R_0 (1 + kt)$ en début de réaction. Le tableau ci-après permet de juger de l'erreur commise en négligeant le terme

$$k^2 t^2 / 2 \text{ (si } k = 10^{-4} \text{)}$$

t secondes	120	600	1 200	1 800
$(1+kt)/\frac{1}{2} k^2 t^2$	1 450	590	146	73

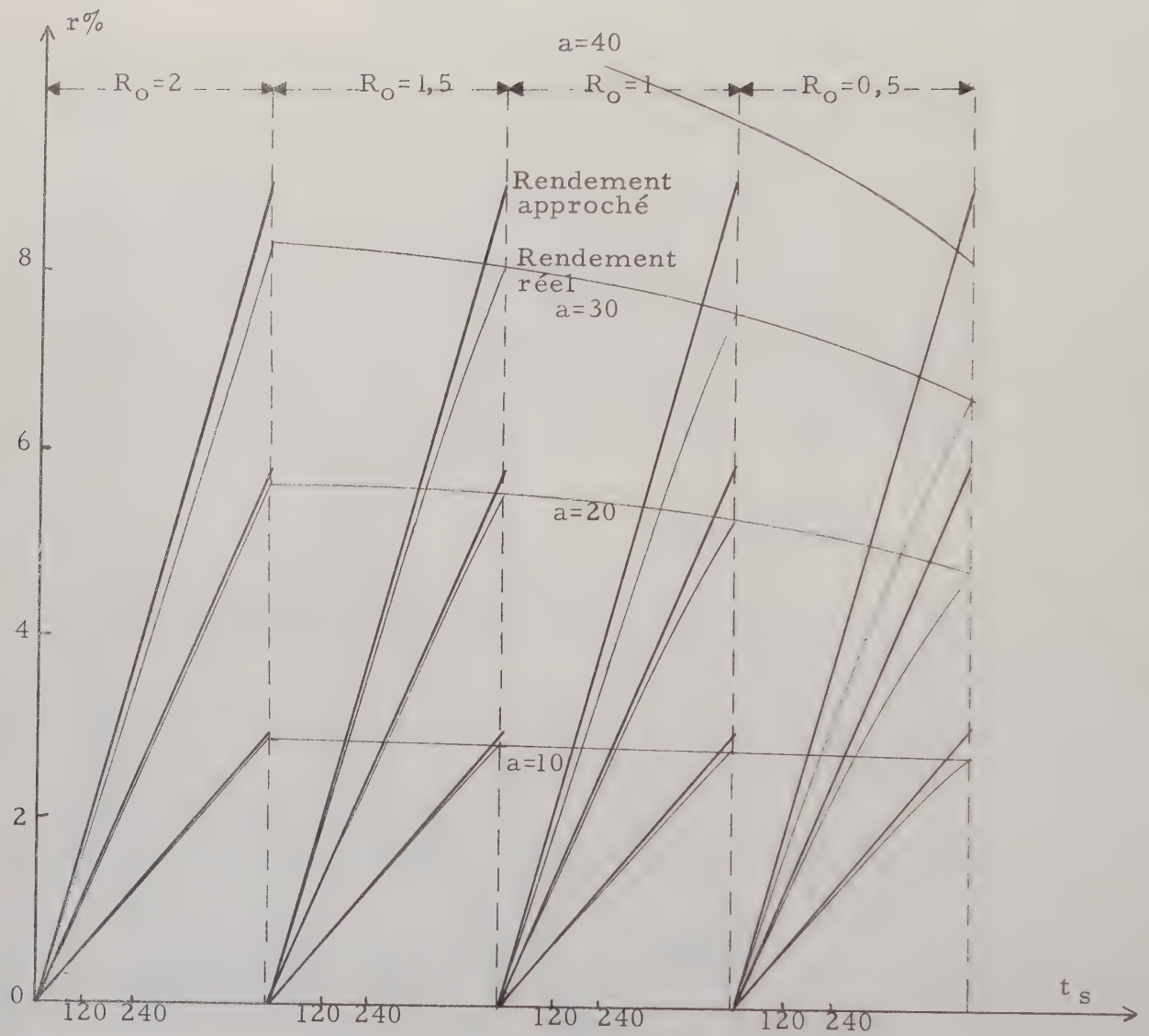


Fig. 4a - Oligomérisation - Rendements réel et approché

L'intérêt de cette écriture est de mettre en évidence à la fois une similitude de loi avec l'oligomérisation par sa linéarité, et une différence apportée par le facteur R_0 .

Le rendement a pour expression limitée

$r = (kt + k^2 t^2 / 2) / (1 + kt + k^2 t^2 / 2)$, expression voisine de $kt / 1 + kt$ car $kt / (k^2 t^2 / 2) = 2 / kt$ vaut pour les temps indiqués plus haut : 166, 33, 16 et 11. L'erreur maximale à 30 mn n'est que de 4 %. Là encore, on retrouve la même expression qu'en oligomérisation si $R_0 = 1$, et la tangente à l'origine de la courbe représentative a pour pente k . Cette valeur est aussi celle de la pente de la droite représentative de $\text{Log } R$, alors que $k R_0$ est la pente de la tangente à l'origine de la courbe $R(t)$. La figure 4b montre les courbes et les valeurs des paramètres dans les 2 cas d'oligomérisation ou polymérisation pures.

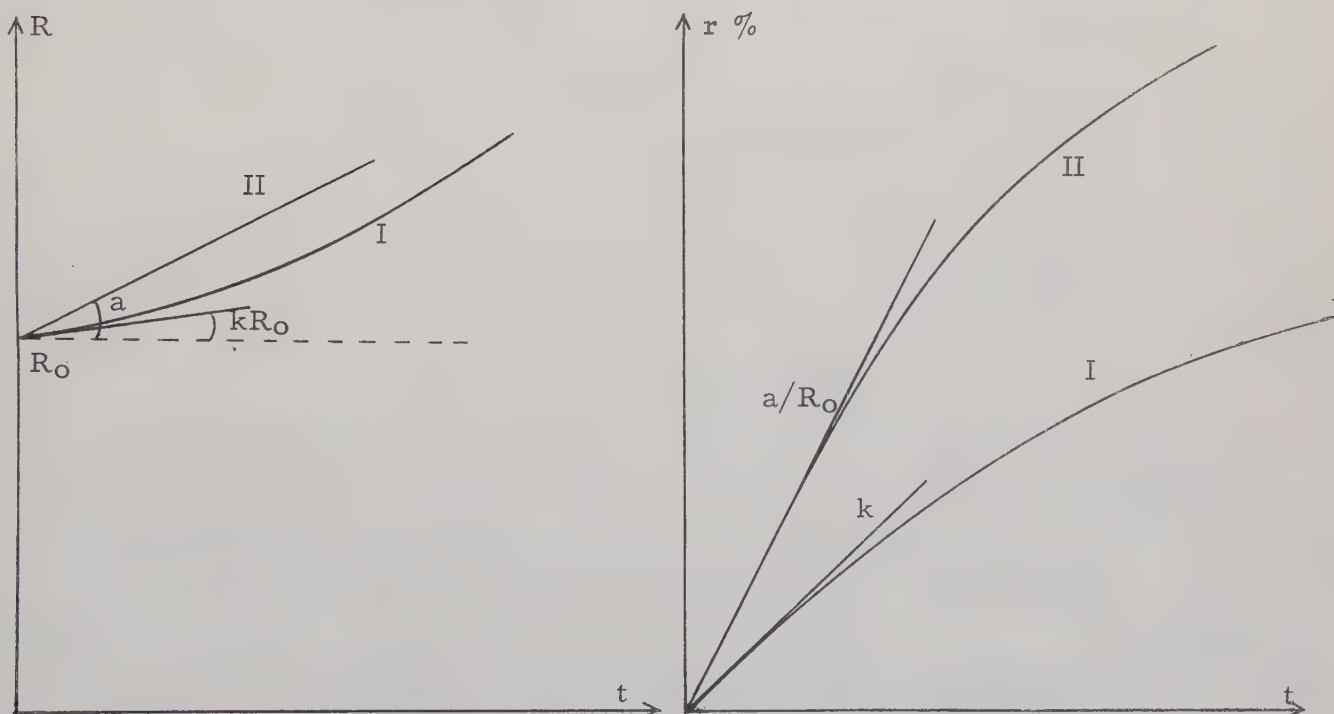


Fig. 4b - Polymérisation I et Oligomérisation II.

Cas général.

Le rapprochement de ces résultats montre la grande similitude des lois cinétiques de polymérisation et oligomérisation au début de la réaction. En présence d'un catalyseur favorisant les deux types de réaction supposés indépendants, la loi générale est la somme des lois particulières obtenues dans chaque cas simple

$$R = R_0 (e^{kt} + at/R_0)$$

Le début du développement limité est

$$R = R_0 + (k R_0 + a) t$$

La forme linéaire de cette loi permet d'étudier la réaction directement par cette expression.

Critique. La pente de la droite $R(t)$ donne la somme des termes $k R_0$ et a , valeur donnée aussi par la pente de la tangente à l'origine de la courbe $r(t) = (a+kR_0)t/R_0 + (a+kR_0)t$, si l'on néglige les termes de degré égal ou supérieur à 2, dont la valeur ne devient importante que lorsque la loi n'est plus valable. La modification d'activité due à des causes multiples survient en 10 mn, et exceptionnellement au bout d'une heure. Cependant négliger ces termes rend impossible la détermination séparée de a et k . En fait, on peut utiliser les résultats obtenus dans deux essais d'un même catalyseur avec des mélanges réactionnels un peu différents :

$$kR_0 + a = A \text{ et } kR'_0 + a = B \text{ d'où}$$

$$k = (A-B)/(R_0-R'_0) \text{ et } a = (AR'_0 - BR_0)/(R'_0 - R_0)$$

Remarquons que lors d'une polymérisation accompagnée de réactions secondaires, $k R_0 + a$ est généralement plus faible que a obtenu lors d'une seule oligomérisation.

Différents rendements. Le rendement considéré jusqu'ici est le rendement total (I), c'est-à-dire le rapport : quantité de monomère transformé/quantité initiale de monomère. Il est intéressant aussi de définir le rendement instantané (II) égal au rapport : quantité de monomère transformé à chaque instant/quantité actuelle de monomère, puisque les conditions initiales sont largement modifiées. Enfin, le rendement différentiel (III) est l'augmentation de rendement total entre deux instants, et caractérise bien l'évolution d'activité.

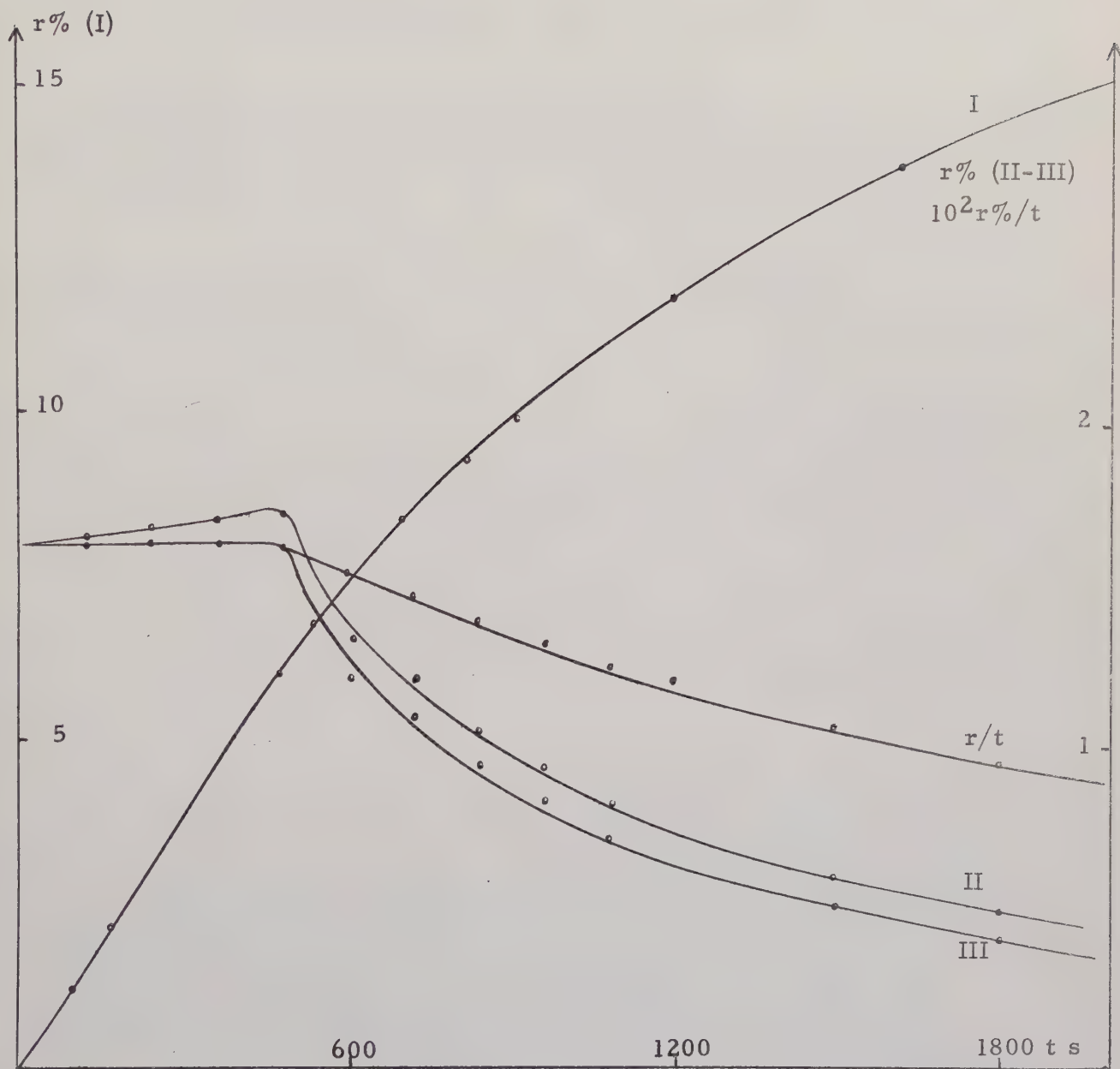


Fig. 5 - Oligomérisation - Variation des rendements :

I total II instantané III différentiel

Dans le cas d'un rendement total linéaire en fonction du temps, on obtient la figure 5. La modification d'activité est mise en évidence dans un cas réel d'oligomérisation par la décroissance subite des rendements instantané et différentiel, à 8 mn.

Remarques générales sur la détermination des constantes. Les valeurs $\underline{a}$ et k étant liées à R , le choix de R_h ou R_s conduit à des résultats différents. Le calcul de ces constantes à partir de R_s est meilleur puisque ce rapport est indépendant de la qualité de la séparation des pics de propane et propène.

Des analyses séparées par des temps trop longs peuvent aussi modifier les valeurs de $\underline{a}$ et k , puisqu'elles masquent la baisse d'activité qui ne manque pas de se manifester après quelques minutes. Le calcul du rendement (ramené au gramme de catalyseur) pendant la première heure et la conversion finale en montrent l'importance très variable, selon le catalyseur. Même la courbe $R(t)$ obtenue à partir des mesures de surface n'est pas sans point aberrant. C'est pourquoi une mesure des hauteurs et des temps de rétention accompagne celle des surfaces, elle-même effectuée de plusieurs façons : calcul par triangles voisins des pics, assimilation d'éléments à des trapèzes, décompte des carreaux, pesée, produit hauteur par temps de rétention. La valeur du renseignement obtenu à chaque instant de mesure est ainsi connue.

V - AUTRES TESTS D'ACTIVITE

Craquage du cumène.

Généralités. La réaction de décomposition en benzène et propène s'accompagne de réactions secondaires mises en évidence par chromatographie. Leur importance varie selon les conditions de température, débit, teneur en eau des réactifs... mais dans le cas présent est négligeable vis-à-vis de la transformation principale.

Cette réaction a été choisie car elle met en oeuvre un hydrocarbure dont le craquage (15) facile permet l'étude à une température modérée.

Une faible quantité (50 à 100 mg) de catalyseur est maintenue en suspension par le courant de gaz vecteur contenant le réactif. Des prélèvements sont effectués périodiquement et analysés par chromatographie.

Conditions opératoires. Le gaz porteur est l'hélium soigneusement séché (passage dans un piège à azote liquide) puis humidifié à 36 ppm et chargé en cumène à la pression partielle de 40 torr.

Le catalyseur est traité préalablement dans le réacteur, pendant 4 heures, à 350°C, qui est la température utilisée dans la réaction. Précisons qu'un traitement à une telle température régénère un catalyseur exposé à l'air.

La colonne d'analyse de 1 m de longueur, est remplie d'hallcomid à 15 % sur chromosorb P, et maintenue à 104°C. Les débits des gaz vecteur et d'analyse sont 2 l/h. Ces paramètres sont choisis afin d'effectuer des prélèvements fréquents, et ne permettent pas de réaliser une séparation complète, ni un bilan total.

Après une première étude à température variable (16) destinée à préciser l'importance du phénomène, une seconde à température fixe (17) est consacrée au vieillissement des catalyseurs.

Résultats. Cette technique donne la valeur de l'activité au début de la réaction, mais non à l'instant initial. On considère la formation de benzène ou la consommation de cumène, qui selon les catalyseurs peuvent être fort différentes (fig. 6). Il semble aussi intéressant de considérer la surface sous la courbe d'activité en fonction du temps jusqu'à 150 mn.

Déshydratation de l'isopropanol.

Généralités. La décomposition en eau et propène est accompagnée notamment de formation, en faibles quantités, d'acétone (18) et dipropyléther. Le catalyseur est utilisé à des températures modérées 100 - 230°C, du même ordre que celles de la réaction de polymérisation.

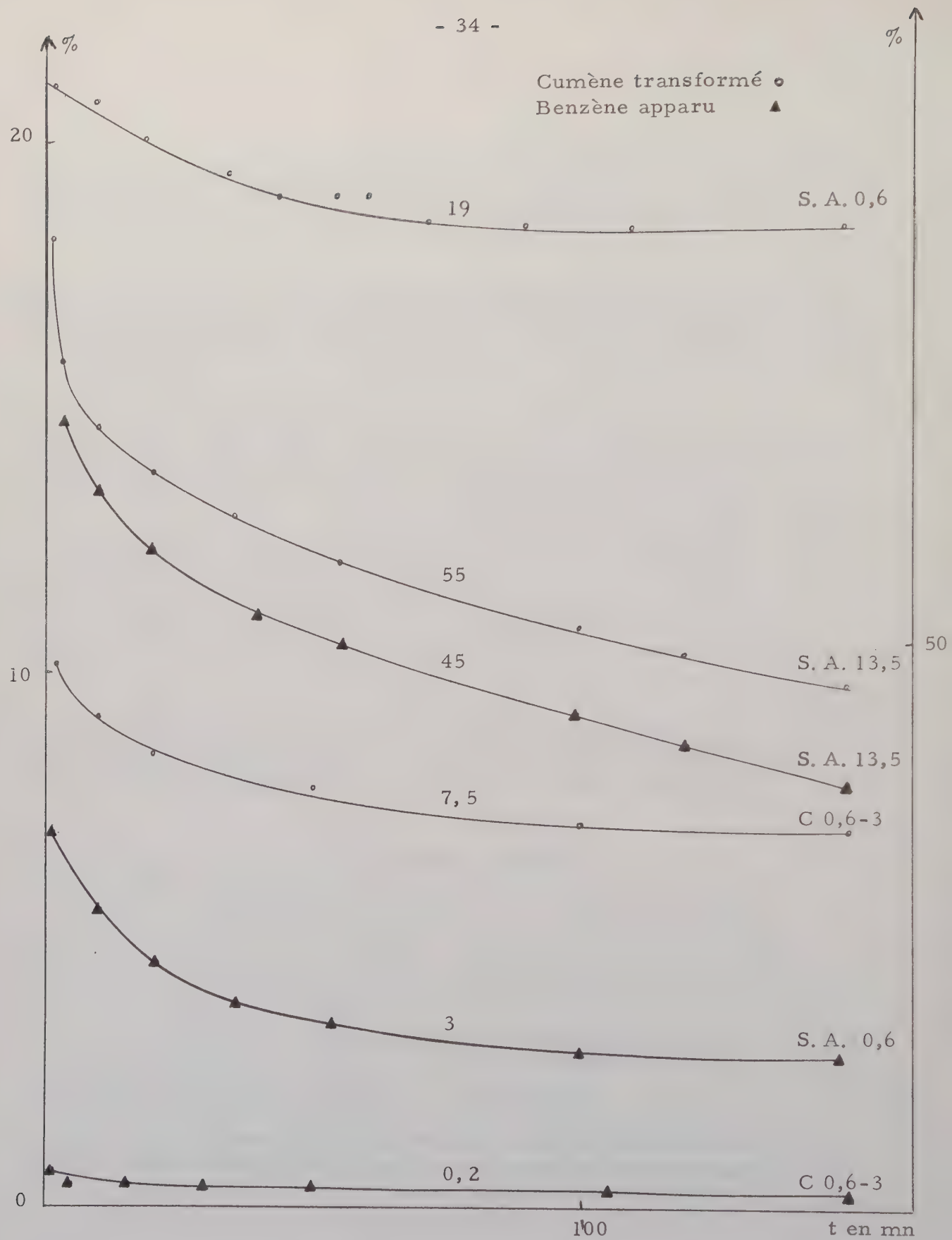


Fig. 6 - Craquage du cumène

Conditions opératoires (19). L'azote, gaz vecteur, entraîne le réactif à la pression partielle de 22 torr, sous un débit de 3,6 l/h à travers la couche de catalyseur (environ 100 mg). A diverses températures, des prélèvements sont effectués et analysés par chromatographie sur colonne de carbowax 20 M, de 3 m, à 100°C, sous un débit de 2 l/h d'azote. La réponse du détecteur à ionisation de flamme est étalonnée en propène et alcool afin d'évaluer le taux de transformation selon la hauteur des pics.

Résultats. La vitesse de la réaction, à une température donnée est proportionnelle au débit d'alcool et à la fraction molaire transformée par gramme de catalyseur

$$v = (0,3h \times 22) / (H+0,3h) \times 760 \times p$$

(H, h : hauteurs des pics d'alcool et propène, p : poids de catalyseur)

Il est intéressant d'étudier son logarithme en fonction de l'inverse de la température : on obtient alors une série de droites sensiblement parallèles.

Une étude préalable du catalyseur à température fixe : 139°C avait permis de constater que le vieillissement est négligeable pendant environ 2 h, soit la durée d'un traitement à température variable.

TROISIEME PARTIE

RESULTS

I. - LE CATALYSEUR

Introduction. La variation d'un paramètre lors de la préparation des catalyseurs permet de classer les résultats en séries relatives à chacun des paramètres. Généralement une modification entraîne la variation d'autres paramètres, notamment du degré moyen d'oxydation, et rend les comparaisons délicates. Les diverses séries ont été préparées afin de compléter les résultats obtenus sur l'activité d'un catalyseur typique à 3 % de chrome, et degré d'oxydation variable, sur silice-alumine à 13,5 % d'alumine. Cette extension du nombre de catalyseurs intéresse le support, l'élément déposé et les traitements du catalyseur.

Les supports. La silice-alumine à 13,5 % d'alumine a été utilisée pour préparer d'autres supports par traitements divers afin d'assurer une continuité dans la variation de ses propriétés. Une légère attaque acide, ou la fixation d'une faible quantité de sodium modifie peu la texture qui est profondément bouleversée par des traitements plus sévères. Pour ces supports et ceux d'autre origine, la surface spécifique, le rayon moyen de pores donné par la formule $2V/S$, et dans certains cas, la distribution de rayons de pores sont indiqués dans le tableau 6. Les mesures sont rapportées à 1 gramme de support désorbé à 300°C. L'alumine est constituée de microsphères non poreuses. Pour la silice B. D. H. et celle obtenue par échange, la surface est essentiellement due à la présence de micropores de rayons inférieurs à 15 Å, dont la répartition ne peut être établie à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption.

Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs.

Support silice-alumine à 13,5 % d'alumine. Trois séries ont été préparées où varient successivement la teneur en chrome, le degré moyen d'oxydation pour une teneur de 3 % Cr, et la température d'activation. Le degré moyen d'oxydation est donné par la relation $d = 3(1 + Cr^{+6}/Cr)$. La surface du support

T. 6

Texture des supports

de rayon (Å)	Surface des pores					Surface Totale m ² /g	r _p (Å)
	supérieur à 55	entre 55 et 36	entre 36 et 28,6	entre 28,6 et 20,7	inférieur à 20,7		
Al ₂ O ₃	90					90	
Support à 24,8 % Al ₂ O ₃	10	130	230	135	0	505	32,6
" 13,5 "	6	40	109	282	185	622	22,1
" 11 "	6	26	89	321	208	650	21,3
" 7,4 "						665	22,0
" 1,9 "						669	15,1
" 0,6 "	13	99	156	268	109	645	25,6
" 0,015"	190	145	43	32	49	459	46,3
" 0,015"⊕						416	
" 0,25% Na	6	18	75	308	194	601	21,4
" 0,46 "						590	22,5
" 4 "	7	32	104	247	75	465	24,2
Si O ₂ B. D. H.						120	
Si O ₂ par échange						596	

⊕ Support activé à 700°C, dans l'air

contenu dans 1 g de catalyseur calculée en tenant compte du pourcentage en chrome et de son degré d'oxydation d , est comparée à la surface spécifique du catalyseur. Cette dernière subit une baisse d'autant plus forte que la teneur en chrome est plus importante, ou son degré d'oxydation plus faible. Le rayon moyen de pores diminue dans les mêmes conditions. Il est évidemment difficile d'évaluer le volume effectif occupé par l'oxyde de chrome, dont on peut seulement penser qu'il augmente linéairement avec la teneur, et doit décroître quand l'oxyde hexavalent est réduit en oxyde trivalent. La diminution importante du volume de pores ne peut donc être expliquée dans tous les cas.

La dispersion t est celle du chrome total et la dispersion t_6 celle du chrome hexavalent, calculée en supposant que toute la surface couverte l'est par l'oxyde hexavalent. Pour une teneur donnée en chrome, t_6 varie peu. Quand la teneur en chrome varie c'est le rapport t_6/t qui conserve sensiblement même valeur.

Le taux de recouvrement, rapport de la surface d'oxyde de chrome à la surface totale, augmente avec le degré d'oxydation et avec la teneur en chrome. Ce taux a toujours une faible valeur alors que la surface offerte par les seuls grands pores est importante (tableaux 7 & 8).

Seuls figurent les catalyseurs activés à 550°C, ou plus haut (tableau 9), pour lesquels l'ensemble des mesures a pu être fait. On note que l'activation à 700°C réduit la moitié du chrome mais la dispersion et le recouvrement gardent de fortes valeurs.

L'extraction du chrome soluble des catalyseurs à teneur en chrome donnée et degré d'oxydation variable conduit à des catalyseurs exempts de Cr^{+6} , à différentes teneurs en chrome. Il est remarquable qu'alors les valeurs de la surface et du rayon de pores ne soient pas changées : $395 \text{ m}^2/\text{g} - 23,4 \text{ \AA}$ au lieu de 400 et 21,3 avant extraction. La dispersion du chrome trivalent résiduel est fortement diminuée si t initial est très différent de t_6 (tableau 10).

Support silice-alumine traitée. L'imprégnation du solide original modifié par enlèvement d'alumine ou fixation de sodium permet de réaliser deux nouvelles séries. Dans le premier cas, les variations de texture sont assez aléatoires. Le chrome est stabilisé à un plus fort degré d'oxydation, et voit sa dispersion augmenter jusqu'à atteindre l'unité. Dans le second cas, le sodium à

T. 7

Catalyseurs à teneur en Cr variable sur silice-alumine à 13,5 % Al_2O_3

% Cr	d	$S_{B.E.T.}$	S	$\bar{r}_p$	V pores	S_{Cr}	t	t_6	T %
0,15	3,3	590	620	22,0	0,648	1,3	0,77	0,77	0,22
0,50	4,6	545	615	21,5	0,587	4,1	0,67	0,80	0,75
1,05	5,35	515	610	23,4	0,603	8,3	0,65	0,83	1,60
1,80	5,2	465	600	22	0,512	12,0	0,57	0,77	2,60
3,00	5,15	400	585	21,3	0,426	14,0	0,39	0,54	3,40
5,0	5,4	420	560	19,9	0,418	24,3	0,40	0,51	5,75
6,85	5,4	385	540	18,5	0,357	27,2	0,33	0,41	7,10
9,0	5,4	315	515	17,2	0,271	21,8	0,20	0,25	7,00
12,65	5,0	255	480	16,8	0,214	20,4	0,13	0,20	8,00

Pour tous les tableaux :

$S_{B.E.T.}$	Surface spécifique du catalyseur en m^2/g
S	Surface du support dans 1 g de catalyseur, en m^2
V pores	Volume de pores en cm^3/g
S_{Cr}	Surface occupée par l'oxyde de chrome en m^2/g
T %	Taux de recouvrement = $S_{Cr} / S_{B.E.T.}$

T. 8

Catalyseurs à 3 % Cr à degré d'oxydation variable
sur silice-alumine à 13,5 % Al_2O_3

d	$S_{B.E.T.}$	S	$\bar{r}_p$	V pores	S_{Cr}	t	t_6	T %
3,2	381	594	20,6	0,383	5,9	0,16	/	1,55
4,4	395	589	20,5	0,406	11,5	0,32	0,68	2,90
4,6	414	588	20,5	0,425	12,5	0,35	0,65	3,00
5,15	400	587	21,3	0,426	14,0	0,39	0,54	3,50
5,4	425	586	21,5	0,458	18,1	0,50	0,63	4,25
5,6	444	586	22,0	0,488	22,7	0,63	0,72	5,10
5,88	465	585	22,3	0,518	22,0	0,61	0,63	4,60

T. 9

Catalyseurs à 3 % Cr activés à diverses températures

T (°C)	d	$S_{B.E.T.}$	S	$\bar{r}_p$	S_{Cr}	t	V pores	T %
700	4,5	340	530	20,5	24,2	0,67	0,349	7,1
620	4,8	405	580	21	11,7	0,33	0,426	2,9
550	5,15	400	587	21,3	14,0	0,39	0,426	3,5

T : température d'activation.

T. 10

Catalyseurs sans chrome hexavalent

d initial	Cr résiduel	S _{Cr}	t	t ₆ initial
3,20	2,80	4,90	0,14	/
4,70	1,30	2,06	0,13	0,63
5,15	0,85	1,87	0,18	0,52
5,60	0,40	3	0,63	0,72
5,88	0,12	1,30	0,90	0,63

T. 11

Catalyseur à 3 % Cr sur support à teneur variable en alumine

% Al ₂ O ₃	% Cr	d	S _{B. E. T.}	S	$\bar{r}_p$	V pores	S _{Cr}	t	t ₆	T %
24,8	3,17	4,31	375	482	21,3	0,400	14,9	0,39	0,90	4,0
13,5	2,90	5,20	415	588	19,4	0,403	14,0	0,40	0,55	3,4
11,0	2,97	5,42	465	613	20,6	0,522	22,5	0,63	0,88	4,8
7,4	2,85	5,80	490	628	18,5	0,453	26,7	0,70	0,58	5,5
1,9	3,00	5,80	535	630	14,6	0,390	32,8	0,91	0,97	6,1
0,6	3,00	6,00	550	607	27,0	0,732	27,8	0,77	0,77	5,1
0,3	2,26	5,92	535	572	18,6	0,532	27,1	1,00	/	5,1
0,015	2,35	5,85	435	438	46,0	1,000	28,2	1,00	/	6,4

faible teneur ne modifie pas la surface spécifique et augmente la dispersion. Ces deux grandeurs diminuent fortement pour le solide à 4 % de Na. Cette teneur de $1,73 \cdot 10^{-3}$ at g de Na/g correspond à 9 % de Cr, qui provoquent des effets encore plus marqués. Enfin, le sodium est sans action lorsqu'il est fixé sur le support en même temps que le chrome au moyen du bichromate (tableaux 11 et 12).

Support à un seul constituant. Les catalyseurs sur support à un seul constituant permettent d'étudier l'influence de la composition chimique, de la porosité et de la surface sur la dispersion et le recouvrement. La silice obtenue par désalumination du solide initial ne subit pas de variation de surface spécifique quand on fixe 3 ou 6 % de Cr, et même lorsque l'on traite à 700°C. Pour les trois autres supports la dispersion est plus élevée que sur silice-alumine, ce qui conduit à un fort taux de recouvrement pour l'alumine, dont la surface spécifique est cependant nettement plus faible (tableau 13).

Remarques complémentaires. Après extraction du chrome soluble (88 % du chrome total), la surface spécifique du catalyseur sur silice obtenue par échange passe de 350 à 520 m²/g, alors que celle du catalyseur sur silice-alumine ne varie pas.

Ce dernier catalyseur, extrait avant ou après activation, et réimprégné à la même teneur en chrome retrouve la même dispersion.

Pour des teneurs environ 10 fois plus faibles en CrO₃, les surfaces trouvées sont de l'ordre de celle de l'oxyde massique dont 1 g mesure 23 m².

Analyse thermique différentielle.

Les produits d'imprégnation du support par l'oxyde de chrome, examinés en A. T. D. présentent tous un fort pic endothermique vers 130°C, correspondant à une déshydratation. Certains donnent lieu, en outre vers 330°C, à un phénomène exothermique. Eux seuls seront examinés ici. Bien que ceci n'ait qu'une valeur qualitative, il est intéressant de comparer l'intensité des pics par évaluation de leur surface.

Sur silice alumine à 13,5 % d'alumine, la surface du pic augmente avec la teneur en oxyde de chrome, de 0,29 à 24,3 % CrO₃, et la température du maximum baisse de 420 à 275°C.

T. 12

Catalyseurs sur support à teneur en sodium variable

% Na	% Cr	d	S _{B. E. T.}	S	$\bar{r}_p$	V pores	S _{Cr}	t	t ₆	T %
0,008	3,00	5,40	425	586	21,5	0,458	18,1	0,50	0,63	4,2
0,25	2,40	5,63	420	573	21,0	0,442	19,0	0,66	0,75	4,5
0,45	2,15	5,25	400	567	22,0	0,444	13,5	0,52	0,53	3,4
1,55 [⊕]	3,25	5,52	430	582	23,5	0,502	20,0	0,51	0,61	4,6
4,0	1,50	4,80	345	452	31,3	0,537	5,1	0,29	0,46	1,5

[⊕] Support imprégné au bichromate de sodium.

T. 13

Catalyseurs sur support à un seul constituant

	% Cr	d Cr	S _{B. E. T.}	S	S _{Cr}	t
Alumine Degussa	2,87	3,95		86	20,3	0,59
Silice B. D. H.	2,46	4,21		115	13,9	0,47
Silice (échange)	2,70	5,85	350	565	23,1	0,71
Silice (désalum.)	2,35	5,85	435	438	28,2	1,00
Silice (désalum.)	6,04	5,59	392	406	27,2	0,37
Silice (désalum.) activée 700°C	2,35	4,80	366	398		

Pour 6 % CrC_3 sur support sodé, le pic garde la même intensité et se manifeste vers 345°C . Pour une même teneur de CrO_3 sur silice-alumine à 24,8 % d'alumine, son importance est bien plus grande.

Dans nos conditions d'observation nous ne remarquons pas de pic pour le solide normal ou imprégné à l'eau, mais l'oxyde CrO_3 donne plusieurs pics : endothermique moyen à 70°C , fort à 190°C correspondant à la fusion, exothermique fort à 330°C et faible à 410°C , conséquence de réductions partielles et enfin, endothermique fort à 470°C pour la réduction à l'état Cr_2O_3 . Les composés intermédiaires seraient $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ et $\text{Cr}_4(\text{Cr}_7\text{O}_{27})$ (20). On vérifie que les pics sont les mêmes après dissolution et recristallisation du produit (fig. 7).

L'effet de dispersion de l'oxyde par le support s'accompagne d'une stabilisation du chrome à un fort degré d'oxydation, mis en évidence par les comportements très différents des oxydes massique et déposé. Le phénomène exothermique témoigne d'une interaction irréversible oxyde de chrome-support qui intéresse une faible partie aluminée de celui-ci, puisque les solides désaluminés, même faiblement, ne donnent pas lieu à ce pic. Ce pic n'apparaît pas sur un solide extrait, avant ou après activation, et réimprégné. Si, au lieu d'oxyde de chrome on utilise pour imprégner un support, la solution d'extraction du catalyseur, directement ou après cristallisation et dissolution, on n'observe pas d'augmentation significative du pic. Notons que le produit d'extraction donne un pic exothermique à 350°C , qui doit être attribué à l'oxyde, présent en forte quantité, plutôt qu'à un composé nouveau. Avec l'alumine chromée on n'observe pas de pic.

Après traitement jusqu'à $700 - 800^\circ\text{C}$ dans l'appareil d'analyse, le produit prend une couleur verte ou reste jaune - brun. Ce traitement est assez différent de celui d'activation, dont la durée est bien supérieure, et où le catalyseur est vigoureusement agité par le courant gazeux.

La présence d'un pic se manifeste pour les catalyseurs les plus actifs, mais n'est pas caractéristique de l'activité. Celle-ci en effet n'est pas en relation directe avec la surface du pic et existe pour des catalyseurs qui ne donnent pas de pic. On peut penser que la méthode n'est pas assez sensible ou qu'une part importante de l'activité n'est pas liée à des structures donnant lieu à un phénomène exothermique. A la température du pic, l'analyse simultanée de la perte de poids ne montre pas de discontinuité.

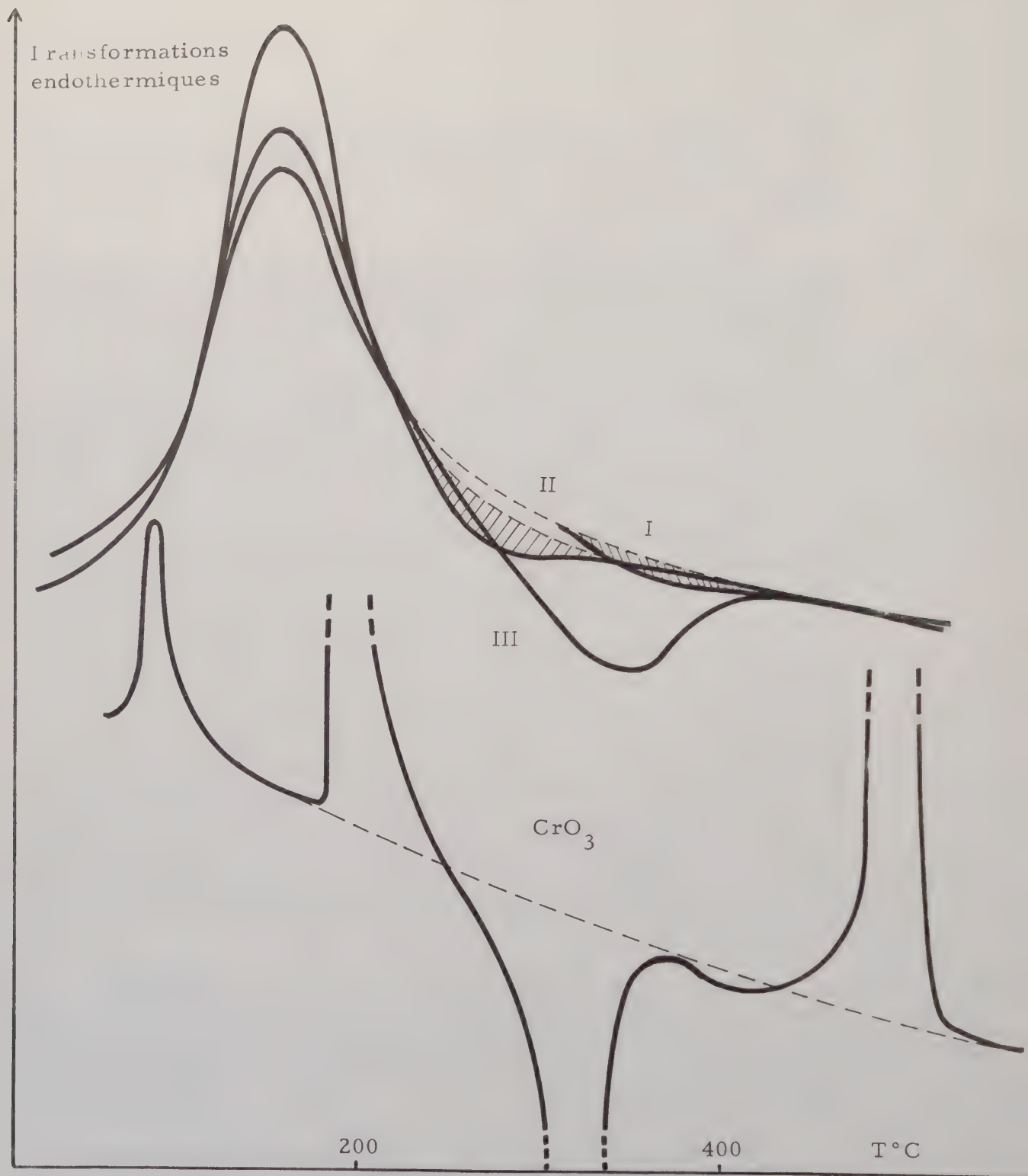


Fig. 7 - Analyse thermique différentielle catalyseurs oxyde de chrome/
silice-alumine et oxyde massique

- | | |
|--|-----|
| (2% CrO_3 | I |
| 13,5 % Al_2O_3) | |
| (24,3% CrO_3 | II |
| 24,8 % Al_2O_3 - 6% CrO_3 | III |

Solubilisation de l'aluminium.

La réaction chrome-support, mise en évidence par A. T. D. est à rapprocher de l'attaque du support par l'acide chlorhydrique qui provoque une désalumination progressive. Nous avons effectivement observé que les eaux de lavage d'un support imprégné, et activé, contiennent de l'aluminium. Rappelons que notre technique d'imprégnation permet de conserver la fraction solubilisée. En conséquence, les dosages sont effectués sur la solution d'extraction des catalyseurs. Les erreurs systématiques sont éliminées par des essais sans produit qui indiquent la sensibilité et la validité de la méthode. Des essais avec le support permettent d'évaluer les erreurs causées par l'érosion ou un entraînement mécanique. Les résultats sont exprimés en mg d'alumine en solution par gramme de catalyseur (tableau 14).

Le support, même désaluminé partiellement, ne cède pas d'aluminium. La quantité augmente avec la teneur en chrome et son degré d'oxydation. Le traitement thermique et la désaluminisation du support l'affectent peu. Lors d'imprégnations-extractions successives, la même quantité est dissoute à chaque opération. La quantité totale correspond à celle trouvée pour une même teneur en chrome fixée en une fois (à 9 % Cr : 31 mg Al_2O_3 /g de catalyseur).

En partie au moins, l'alumine solubilisée est en relation avec la teneur en chrome, ce qui conduit à envisager le rapport : atome g Al en solution / atome g Cr du catalyseur pour 1 g traité. Ce rapport est voisin de $1/3$, ce qui indique que les 3 H^+ nécessaires à l'élimination de Al^{3+} sont fournis par $3/2 \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, forme de CrO_3 en solution. Cette correspondance 3 Cr-1 Al reste valable à forte concentration puisque 6 g de CrO_3 fixés sur 10 g de silice-alumine enlèvent la quantité d'alumine prévue : 1 g (au lieu de 1,04 g). Si le support est chromé au nitrate, la quantité solubilisée diminue et s'annule lors d'un traitement au bichromate.

Outre de l'aluminium et de la silice colloïdale, les eaux d'extraction contiennent du silicium en solution. Nous verrons plus loin sous quelle forme nous pensons que Al et Si sont en solution. Le support cédant déjà du silicium, il est difficile de déterminer la part due à la présence de chrome. En général on trouve 50 à 100 mg de Si en solution par g de catalyseur, et 40 avec le support.

T. 14

Influence de divers facteurs sur la teneur en alumine de la solution

Support à 13,5 % d'alumine			
	% Cr	d	mgAl ₂ O ₃ /g
Teneur en Cr			
	3,0	5,15	10
	5,0	5,4	14
	6,85	5,4	22
	9,0	5,4	31
Teneur en Cr ⁺⁶			
	3,0	4,4	5,7
	3,0	5,15	10
	3,0	5,6	13
Nombre d'imprégnations			
1	3	/	8
2	3	/	10,7
3	3	/	13
4	3	/	7,5
Agent de chromation			
K ₂ Cr ₂ O ₇	3,26	5,52	0
Cr(NO ₃) ₃	1,77	5,22	2,2
CrO ₃	3,0	5,15	10
Traitement thermique			
sans séchage	6,85	/	20
Séchage 130°C	6,85	/	21
Activat. 550°C	6,85	5,4	22
Activat. 700°C	3,0	4,5	7

Support à teneur variable en alumine		
%Al ₂ O ₃	% Cr	mgAl ₂ O ₃ /g
24,8	3,17	4,5
13,5	0	0,03
11	0	0,03
1,9	3	7
0,6	0	0,10
0,6	2,95	2,0

On pouvait ainsi penser que la composition du catalyseur était modifiée fortement dans une suite d'imprégnations-extractions par disparition progressive des éléments du support. On ne constate en fait qu'une légère baisse de la teneur en alumine. Pour un support à 13, 5 % d'alumine, chromé à 3 %, le rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ devrait passer de 0,156 à 0,164 et 0,179 après 1 - 2 et 3 extractions, alors qu'il prend les valeurs 0,152 - 0,148 et 0,124.

En conclusion, bien que l'attaque concerne aussi la silice, la solubilisation de l'alumine, dès l'imprégnation, appauvrit le support en cet élément, d'autant plus que la solution est plus acide.

II - LES REACTIONS

Transformation du propène.

Caractéristiques des essais en autoclave. Les conditions et les résultats des essais de transformation du propène avec les catalyseurs les plus significatifs sont contenus dans deux tableaux, selon que la polymérisation ou l'oligomérisation est prédominante. Sauf indication contraire les essais sont réalisés à 84°C. Le poids de catalyseur est voisin du gramme, ce qui permet d'obtenir une vitesse appréciable sans trop d'altérations dues à la diffusion. La charge de l'autoclave est d'environ 20 g dont 12 de propène. L'apparition d'une modification d'activité est mentionnée. Le rendement au bout de la première heure, par gramme de catalyseur, est un critère qui rend compte de l'activité initiale et du régime d'équilibre alors que la durée différente des essais et le poids de catalyseur variable influent sur la conversion finale. R_0 est le rapport initial des hauteurs des pics de propane et propène (tableaux 15 & 16).

Les constantes a et k sont calculées de deux façons : en polymérisation, par la loi approchée $R = R_0 (1 + k_1 t)$ et par l'expression logarithmique de la loi réelle $\text{Log}_e R = \text{Log}_e R_0 + k_2 t$. En oligomérisation la loi cinétique $R = R_0 + a_1 t$ et la pente a_2/R_0 de la tangente à l'origine à la courbe $r(t)$ donnent les deux valeurs indiquées. Les diverses méthodes fournissent des résultats voisins.

Détermination de a et k par plusieurs essais. Pour des imprégnations indépendantes et sur des supports divers, de trop nombreux paramètres varient pour permettre une détermination exacte de a et k simultanément. Pour une teneur en chrome donnée de 3 %, la seule variation du degré d'oxydation fait passer de l'oligomérisation à la polymérisation. Il est intéressant de déterminer l'évolution des constantes propres à chacun des deux processus. Par exemple pour le catalyseur de degré d'oxydation 4,4, deux essais donnent $a + kR_0 = 8,5$ pour des poids de 0,98 et 1,11 g et des rapports R_0 initiaux respectifs de 1,4 et 1. Les constantes sont alors $a = 5$ et $k = 2,5$. Pour les autres degrés d'oxydation, les résultats figurent dans le tableau 18.

Essais de polymérisation

Support	% Cr	d	Durée essai : h	Conver- sion fi- nale %	Baisse activité mn	Prélève- ments mn	R _o	k ₁	k ₂	r
%Al ₂ O ₃ : 13,5	Silice-alumine - % Cr variable									
	1,06	5,35	10	50	/	3-7	1,70	19 avec	24 oligomér.	13
	1,77	5,2	5,50	47	/	5-15	1,3	3	3	10
	2,9	5,2	4,5	35	35	5	1,9	6,5	5,5	13
	5	5,40	9	100	12	4	1,49	12,1	11,5	20
	6,84	5,40	2,50	30	15	5-10	1,75	17,5	18,5	24
%Al ₂ O ₃ : 13,5	9,0	5,40	2	35	15	1,5-5	1,92	5,5	5	11
	Silice-alumine à d variable									
	3	4,4	3	12	10	2-5	1,02	5	4,2	10
%Al ₂ O ₃ : 13,5	3	5,4	6,50	58	10	2	2	10,1	9,8	25
	3	5,6	7,25	41	6	2	1,66	17	15,5	29
	Silice-alumine à différentes teneurs d'alumine									
%Al ₂ O ₃ : 24,8	3,17	4,3	5-32	77	15	3-6	3,12	4,4	3,5	11
	11,0	3,0	5,4	20	15	5	2,02	3,0	3,2	9
	7,4	2,85	5,8	5	15	4	2,48	4,0	4,9	20
	1,9	3,0	5,8	1	7	8	1,50	0,98	3,5	3,5
	0,3	2,26	5,9	7,25	50	6	2	2,8	2,6	11
	0,015	2,35	5,85	21,5 ^{110°C}	20	/	5	1,76	1,5	3
%Na	Silice alumine sodée									
	0,25	2,4	5,6	9	100	10	2	1,88	11	9
	* 1,55	3,26	5,5	19	95	40	5	1,74	8	7
	4	1,5	4,8	24	100	30	15	1,1	2	1,8
	4	1,5	4,5	26	83	/	5-15	1,4	0,7	0,7
	4	1,5	4,5	25 ^{92°C}	44	/	15	0,8	1,4	1,4
	4	1,5	4,5	6 ^{110°C}	12	/	15	1,3	1,6	1,6
	4	2,3	5,8	20	90	/	15	1,5	4	3,5

* Traité au bichromate de sodium

T. 16

Essais d'oligomérisation

Support % Al ₂ O ₃	% Cr	d	Durée essai: h	Conver- sion fi- nale %	Baisse activité mn	Prélève- ments mn	R _o	a ₁	a ₂	r ₁ %
13,5	/	/	5	55	15	2	1,0	32	34	39
7,4	/	/	5	90	15	5	1,08	34	35	41
1,9	/	/	22	70	7	2	1,40	38	35	22
13,5	0,14	3,3	29	85	35	15	2,02	38	38	38
13,5	1,06	5,35	10	50	/	3 - 7	1,70	19 avec polyméris.	24	13
13,5	3,0	3,2	7	70	7	1,50	1,46	29	30	18
13,5 *	0,78	3	2,50	55	/	5	1,55	24	20	30
13,5 *	1,3	3	80	100	/	1,50	2,17	22	23	24
13,5 *	0,85	3	23	70	15	1,25	0,99	19,5	20	24
13,5 ^x	2,75	4,73	2,50	55	25	5	1,55	12	15	8

* Catalyseur obtenu après extraction de Cr⁺⁶

x Extraction et réimprégnation - séchage 300°C.

La même méthode de détermination donne un résultat intéressant pour le catalyseur à 1,06 % Cr où la forte oligomérisation rendrait difficile une autre évaluation de l'activité polymérisante. La valeur $a + kR_0$ est 12 ou 18 pour des poids de 0,55 et 0,84 et des rapports initiaux 2,7 et 1,7 respectivement. On attribue à k et a les valeurs 2,5 et 15.

Enfin pour un catalyseur sodé, les différents essais conduisent à une valeur quasi nulle de a , et égale à 5,5 pour k .

Variation de l'activité polymérisante.

Avec le catalyseur. On vérifie que l'activité augmente avec le degré d'oxydation jusqu'à la valeur 5,6 de ce dernier. Un degré d'oxydation supérieur, difficile à obtenir, ne conduit pas à une meilleure activité. Une augmentation jusqu'à 7 % de la teneur en chrome conduit aussi à une amélioration de l'activité. De trop fortes teneurs rendent le catalyseur inactif.

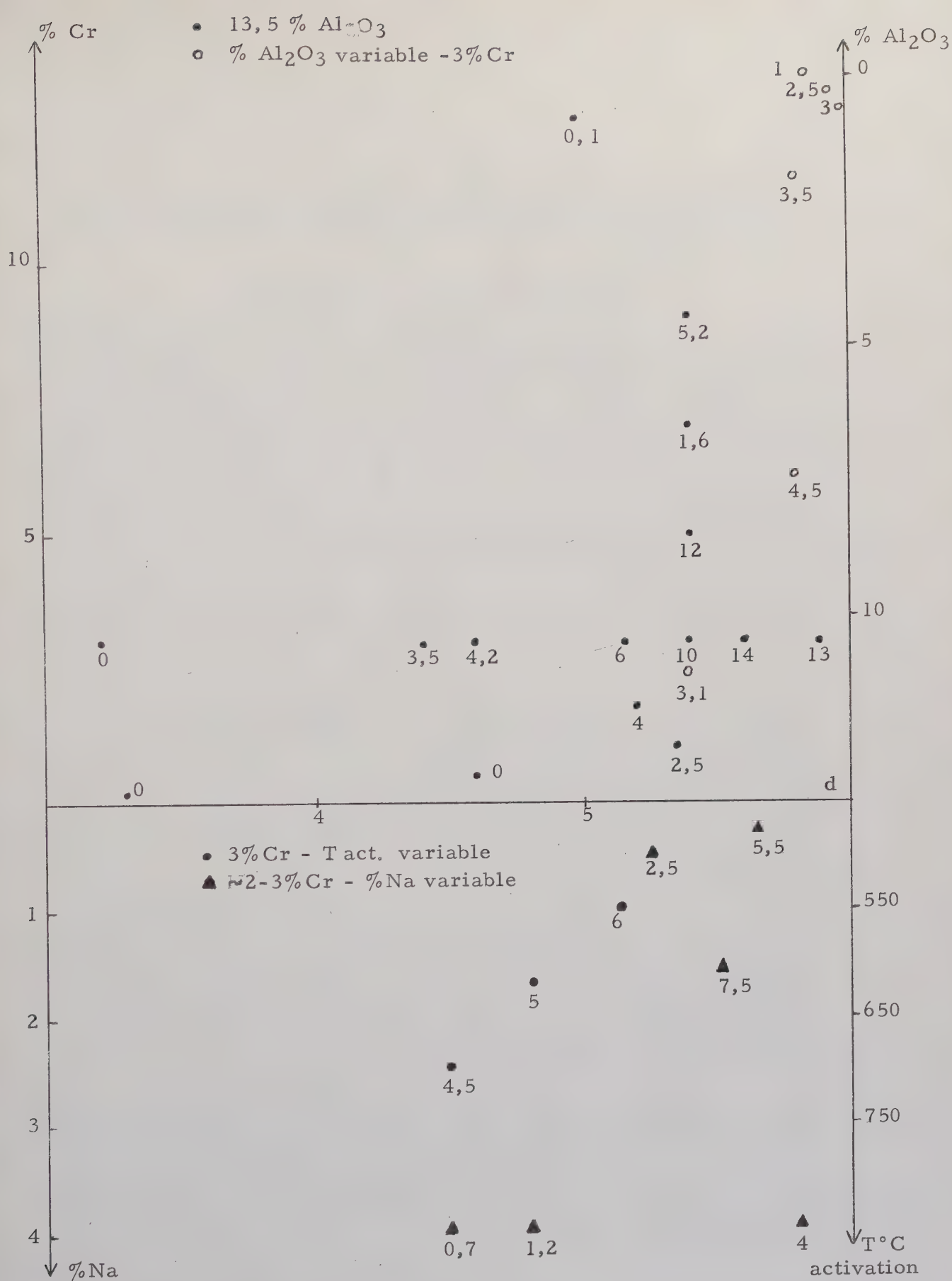
Après traitement du support - enlèvement d'alumine ou fixation de sodium - l'activité est réduite environ au tiers de celle du catalyseur correspondant sur support non traité. Seul le traitement au bichromate de sodium modifie peu l'activité. On note que le sodium passe totalement en solution lors de l'extraction du chrome.

L'activité des catalyseurs sur support à un seul constituant, activés à 550°C est nulle, mais apparaît sur silice chromée activée à 700°C.

L'oxyde massique est inactif.

Le tableau 17 récapitule toutes les activités.

Au cours de l'essai. L'activité initiale baisse rapidement et rend difficile une conversion totale. Celle-ci est en général plus faible à forte activité, ou lors de réactions à température plus élevée. Cette baisse d'activité est due à l'agglomération du catalyseur d'abord fluidifié au sein des réactifs, et se déposant ensuite sur les parois de l'autoclave où il n'offre qu'une faible surface de contact au monomère. En absence d'agitation de l'autoclave, la vitesse de réaction est sensiblement la même, et l'on peut également atteindre une conversion totale. La surface spécifique du catalyseur subit une diminution importante au cours de la réaction : 420 à 15 m²/g. Enfin la diffusion du monomère



T. 17 - Polymérisation du propène - Constantes d'activité (10^{-5}) à 84°C .

vers les centres actifs et celle du polymère hors de la surface catalytique deviennent des facteurs prédominants même à faible taux de conversion.

Renseignements sur les oligomères.

Etude quantitative. Le chromatogramme donne une idée immédiate de l'importance des oligomères et du genre de produits formés. Si les réponses relatives des détecteurs varient au cours d'un essai ou de plusieurs essais, il est intéressant de rapporter les hauteurs de pics d'oligomères à celle du pic de réactifs, à des instants où les quantités de gaz sont les mêmes : on tient ainsi compte des différences de charges et de rendements. De telles mesures sont effectuées pour les principaux pics en début d'essai et après quelques heures pour les réactions sur catalyseur à 3 % Cr et degré d'oxydation variable. Les tableaux 18 & 19 et la figure 8 résument ces observations. Leur validité limitée est bien mise en évidence par la réponse chromatographique (évaluée à partir des surfaces), et par l'évolution en cours de réaction du pic au temps de rétention $t_r = 60$ secondes. Il n'existe pas de relation directe (mais seulement un parallélisme) entre ces évaluations et la quantité d'oligomères formés. Cette quantité augmente quand le degré d'oxydation baisse, ce qui montre que ces produits légers sont caractéristiques de l'oligomérisation et non pas représentatifs des chaînes en croissance. Enfin les variations de pics, quasi similaires pour les pics de temps de rétention 60 et 185, sont parfois fort différentes et peuvent aller jusqu'à une inversion du rapport de leurs hauteurs.

Activité oligomérisante. L'oligomérisation se manifeste avec une égale intensité, que la silice-alumine soit ou non partiellement désaluminée. Elle baisse peu par fixation de chrome trivalent ou de chrome hexavalent non traité à température suffisante. Par contre, la silice-alumine complètement désaluminée ou sodée à 4 % n'est pas active.

On peut noter que l'activité oligomérisante, lorsqu'elle conduit à des produits liquides, est toujours importante, variant entre 15 et 40, alors que l'activité polymérisante ne dépasse pas 17 et peut être aussi faible que 0,7. La même diminution d'activité s'observe en cours de réaction alors que l'on pourrait penser que les produits jouent le rôle de solvant.

T. 18

Oligomères sur catalyseurs à 3 % Cr
(I)
et degré d'oxydation variable

d	R _D	r _D %	P ₆₀	F ₆₀ %	F' ₆₀ %	a	k
3,2	0,43	17	5,4	4	9	30	0
4,4	0,36	10	4,4	10	4	5	3,5
5,4	0,23	20	3,1	20	1,5	2-3	10
5,6	0,11	17	2,5	12	5,3	1-2	14

T. 19

Oligomères sur catalyseurs à 3 % Cr
(II)
et degré d'oxydation variable

	t _r	34	60	72	105	160	185	210
d								
3,2)		1880	7,0	1,6	1,3	1,1	2,0	1,1
4,4 (		1200	3,6	1,3	0,8			
5,4)	début	290	0,7	1,3	0,3	0,1	0,2	0,1
5,6 (		2160	2,2	2,2	1,2	0,2	0,2	0,1
3,2)		1940	8,0	2,2	0,3	1,4	4,1	1,8
4,4 (	Après	1700	5,4				2,0	
5,4)	quelques heures	1230	0,7	3,6		0,2	0,3	0,2
5,6 (		2050	2,2	3,8	1,1		0,3	

R_D : Réponse chromatographique en début de réaction

r_D % : Rendement à cet instant

P₆₀ : Poids d'oligomère de t_r = 60 par g de catalyseur

F₆₀ % : Participation de ce produit aux

F'₆₀ % : Participation de ce produit aux produits formés, après quelques heures

a : Constante d'oligomérisation

k : Constante de polymérisation

t_r : Temps de rétention, en secondes

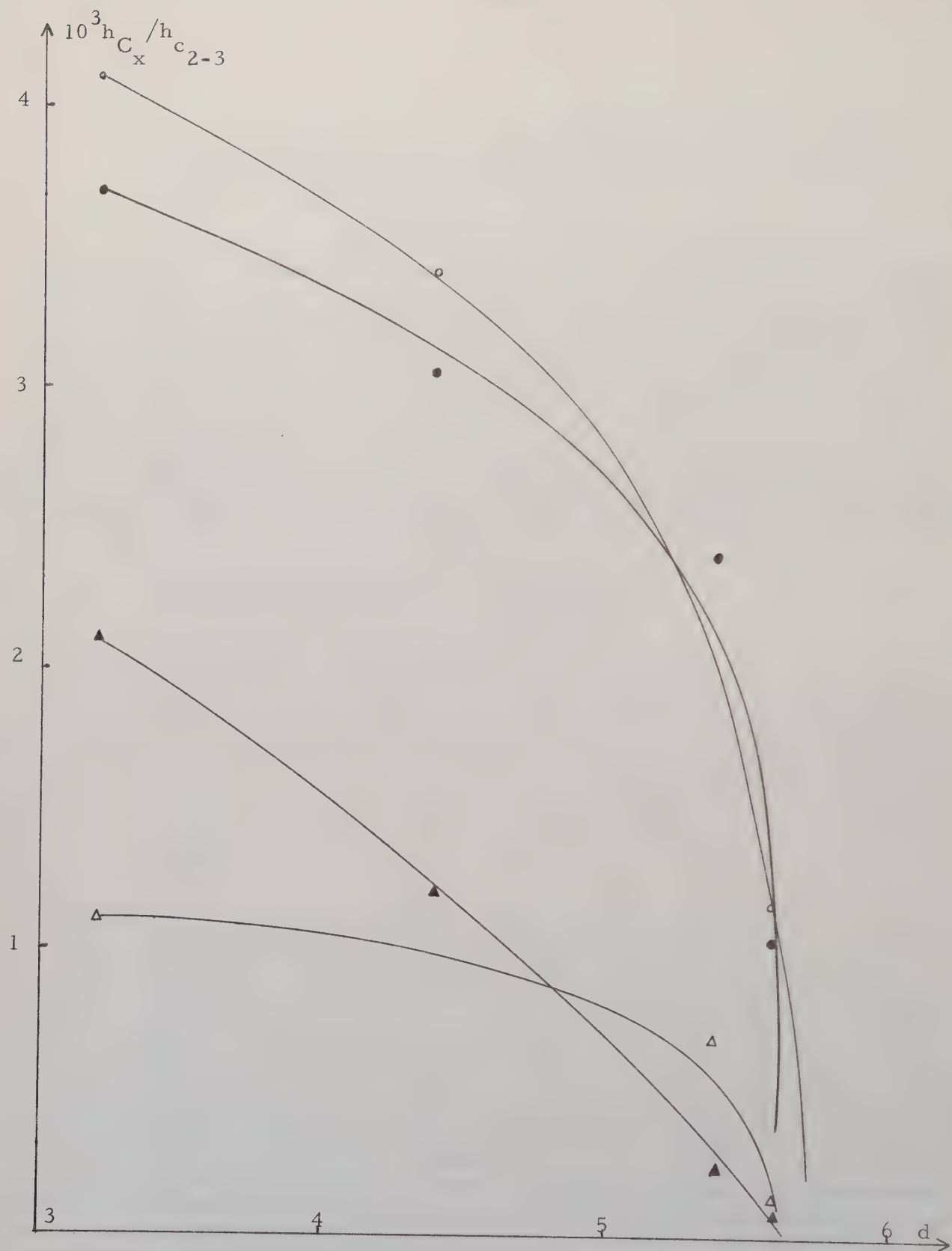


Fig. 8 - Evolution des pics de temps de rétention 60 et 185 s, de quelques minutes (•, Δ) à quelques heures (○, ▲) de réaction, en fonction du degré d'oxydation d

Le tableau 20 donne les activités sur catalyseurs d'oligomérisation.

T. 20

Activité oligomérisante

Influence de la teneur en alumine du support						
% Al ₂ O ₃	0,015	0,6	1,9	7,4	11	13,5
a-10 ⁵	0	14	36	35	33	32
Influence de la teneur en chrome et de son degré d'oxydation						
% Cr	0,15	0,85	1,05	1,30	3,0	3,0
d	3,3	3,0	5,35	3,0	3,2	5,6
a-10 ⁵	36	22	15	18	30	1,5

Polymérisation de l'éthylène.

Bien que nombreuses, les études sur la polymérisation de l'éthylène ne sont jamais effectuées dans les conditions où a été conduite la polymérisation du propène. Il était alors intéressant de réaliser quelques essais afin de comparer les comportements de mêmes catalyseurs vis-à-vis de ces deux monomères, dont on sait par ailleurs qu'ils peuvent être copolymérisés.

Réalisation expérimentale. Afin de limiter la pression, ces essais ont été faits à 55 - 60°C. L'appareillage et les techniques sont les mêmes que précédemment.

Le propène présent dans le propane est éliminé par polymérisation préalable sur catalyseur ZIEGLER-NATTA. L'éthylène est utilisé avant ou après purification sur tamis moléculaire. La difficulté de piégeage de l'éthylène a limité sa charge dans l'autoclave à environ 5 g pour 10-15 g de propane. Les essais ont duré de 1 à 20 heures, et les prélèvements ont été effectués, en début de réaction, chaque minute.

Résultats.

Etude cinétique. La très grande différence de pression de vapeur de l'éthylène et du propane rend difficile une étude cinétique, car elle perturbe fortement la répartition initiale (R_0) sas-autoclave et les prélèvements ultérieurs d'échantillons. Des essais sans catalyseur ou, en absence de réaction, permettent d'étudier cette variation du rapport R_0 . A l'ouverture de la vanne de communication sas-autoclave, on note une diminution de pression de 23 à 18 atmosphères, en même temps qu'un refroidissement. La pression se stabilise ensuite à 20 atmosphères. On peut penser que l'éthylène est en solution dans le propane dont la pression varie de 8 à 21 atmosphères entre 20 et 60°C, puisque la pression dans le sas est 10 à 28 atmosphères, selon la charge et la température de mesure.

Cet ensemble de remarques montre qu'il est problématique de calculer une vitesse initiale. La figure 9 montre, en début de réaction, la variation de R avec quelques catalyseurs.

La période d'induction notée par quelques auteurs (21) pour les essais avec ou sans solvant n'est pas nettement observée : cependant l'activité augmente après 40 mn.

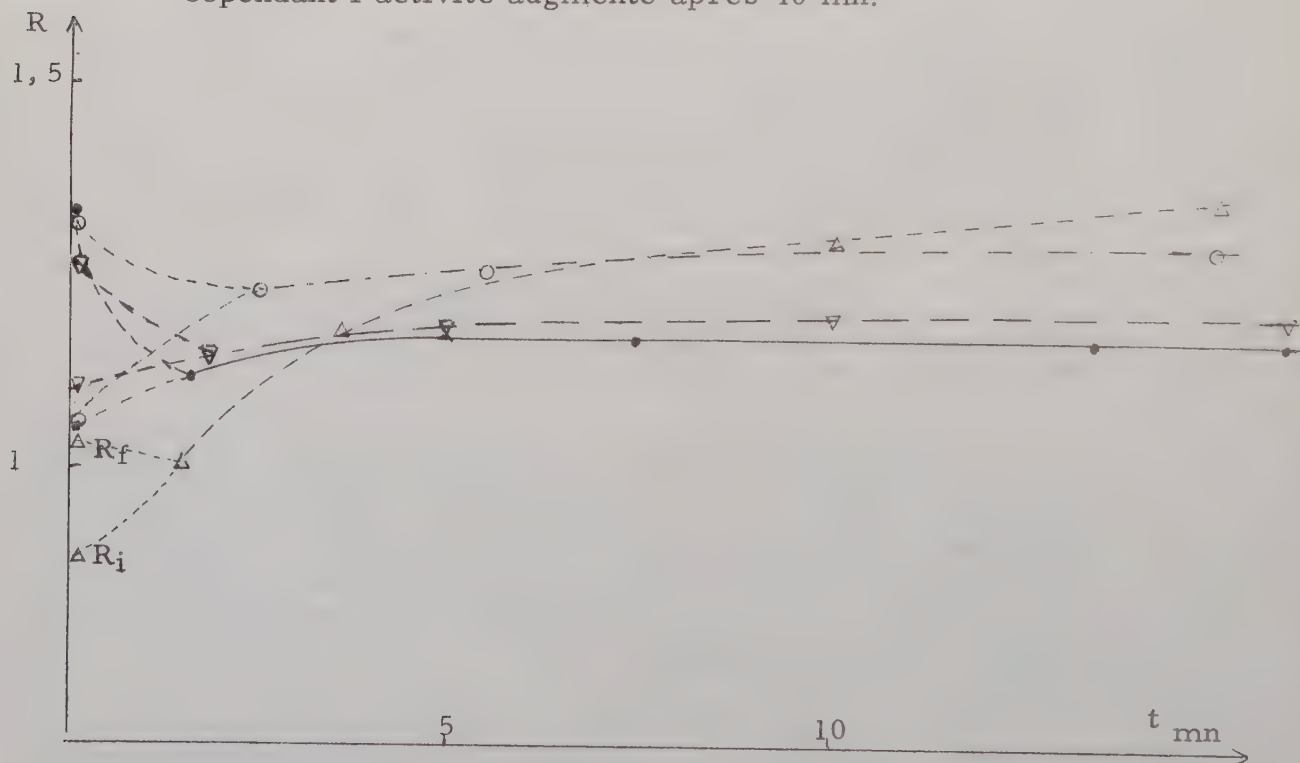


Fig. 9 - Polymérisation de l'éthylène à 55°C

$\circ$ éthylène non purifié

∇ sans catalyseur

Δ éthylène purifié

$\bullet$ sans catalyseur

Activité. La pureté des réactifs a toujours été signalée comme influençant fortement le rendement de la polymérisation. Nous avons constaté qu'après purification de l'éthylène, le poids de polymère obtenu en 1 h est le même que celui obtenu en 6 h avec l'éthylène brut.

L'activité, nulle sur silice-alumine, apparaît après dépôt d'oxyde de chrome. Le chromatogramme est exempt de pics de produits légers. Le polymère obtenu en fin d'essai correspond à la quantité calculée par les observations chromatographiques.

Le taux de conversion horaire est plus grand pour l'éthylène que pour le propène et nos résultats semblent supérieurs à ceux décrits dans la littérature. Le tableau ci-après est relatif à un catalyseur à 3 % Cr - d = 5, 2 sur silice-alumine.

Monomère	Température °C	Poids Catalyseur g	% Conversion 1ère heure	Polymère obtenu : g
Ethylène	55	1, 56	55	3, 0
Propène	84	1, 3	16	1, 6

Produit final. En fin d'opération, le polymère se présente sous forme de grains blancs à la surface du catalyseur à l'état de poudre sèche. Une autre partie adhère fortement au catalyseur et nécessite un très long traitement d'extraction par un solvant lourd.

Autres tests.

Pour un catalyseur représentatif de chaque série décrite plus haut, ont été effectués les tests de craquage et déshydratation.

Craquage de l'isopropylbenzène.

Montée de température. Le craquage du cumène sur support chromé, où s'odé, où s'odé et chromé, apparaît à température plus élevée que sur le support seul et son intensité est fortement diminuée. Cependant l'influence positive de la température est plus marquée pour les catalyseurs que pour le support et l'on peut penser qu'il n'y a pas d'empoisonnement par les produits d'oxydation du réactif (fig. 10).

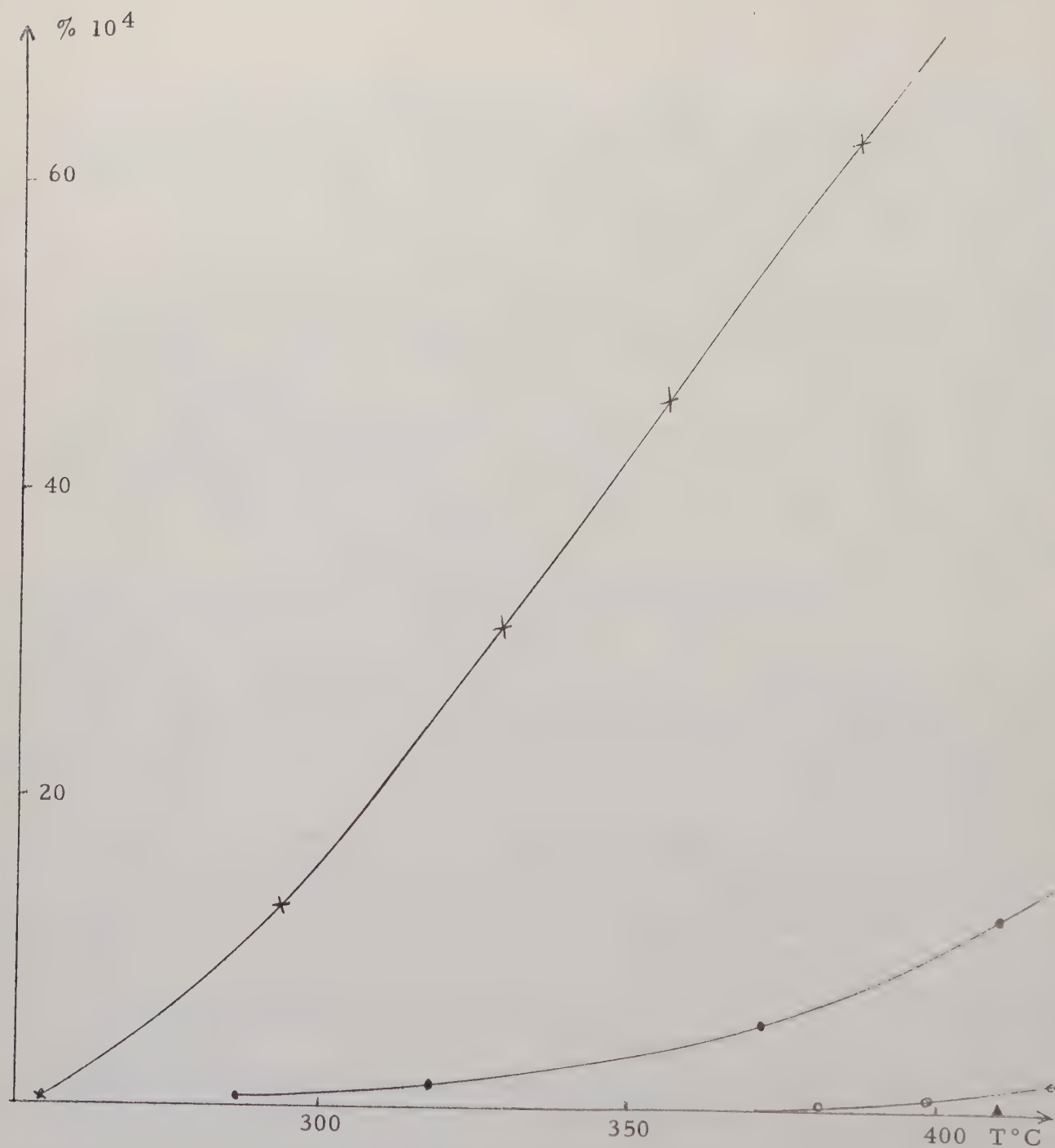


Fig. 10 - Craquage du cumène : rendement en propène formé, à différentes températures

x Silice alumine 13,5 % Al_2O_3

● " " à 2,2 % Cr

○ Silice alumine à 4 % Na

▲ " " à 4 % Na et 2% Cr

T. 21

Craquage du cumène

		% Conversion		B _i	B _f	C _i	C _f
Support-alumine variable							
	Al ₂ O ₃						
	13,5 %			84	35	83	44
	1,9			82	35	81	45
	0,6			7	5	11	18
Support chromé :		% Cr	d				
	13,5 %	1,06	5,35	61	33	71	45
	13,5	3,0	4,7	4	3	6	5
	13,5	3,0	5,15	6	6	7	8
	13,5	3,26 [⊕]	5,52	1	0,5	9	8
	13,5	1,3 ^x	3	48	32	42	27
	13,5	0,85 ^x	3	53	27	48	29
	0,6	3,0	6	1	0,5	10	3

⊕ Traité au bichromate de sodium

x Après extraction de Cr⁺⁶

B_i Benzène à 1 mn

B_f Benzène à 150 mn

C_i Cumène à 1 mn

C_f Cumène à 150 mn

Vieillissement. La figure 6 montrait, d'une part l'écart parfois très important entre les taux de transformation évalués à partir du benzène ou du cumène, d'autre part la baisse initiale d'activité, souvent très notable, et ne permettant pas de calculer l'activité dès la mise en contact. Ces comportements variés des catalyseurs sont visibles dans le tableau 21 où sont rapprochés : benzène apparu à 1 et 150 mn et cumène disparu aux mêmes instants.

Produits. La non stoechiométrie de la réaction incitait à mettre en évidence les divers produits formés. Ceux-ci restent en partie fixés sur le catalyseur qu'ils colorent diversement. On peut néanmoins observer leur présence par analyse chromatographique lors de la réaction ou après, par examen des gaz piégés. Il s'agit de produits aromatiques lourds, d'identification incertaine, ce qui ôte tout espoir de réaliser un bilan total.

Conclusion. Avant ou après activation, le chrome modifie fortement le support silice-alumine dont l'activité craquante est considérablement réduite. Ce résultat est similaire à celui obtenu en oligomérisation du propène.

Déshydratation de l'isopropanol.

Valeur du test. Le vieillissement modifie la vitesse de 3 % en 90 mn et de 13 % en quelques heures. En montée et descente de température les résultats sont identiques. Un traitement préalable de la silice-alumine a quelque effet sur l'activité : après imprégnation à l'eau, son activité est supérieure à celle du produit initial (alors qu'en craquage, le produit traité thermiquement est le plus actif). L'oxyde de chrome divisé Cr_2O_3 possède une faible activité, mais dans les essais réalisés sur les catalyseurs, cet oxyde est en assez faible quantité pour que son activité propre soit parfaitement négligeable. Dans les conditions de l'essai on peut aussi ne pas tenir compte du rôle catalytique du solide testé vis-à-vis du propène apparu. La considération des produits secondaires (acétone, éthers) n'apporte aucun renseignement complémentaire.

S. A. n Silice-alumine n% Al_2O_3

C n-m " " et m% Cr

C'm Catalyseur extrait m% Cr résiduel

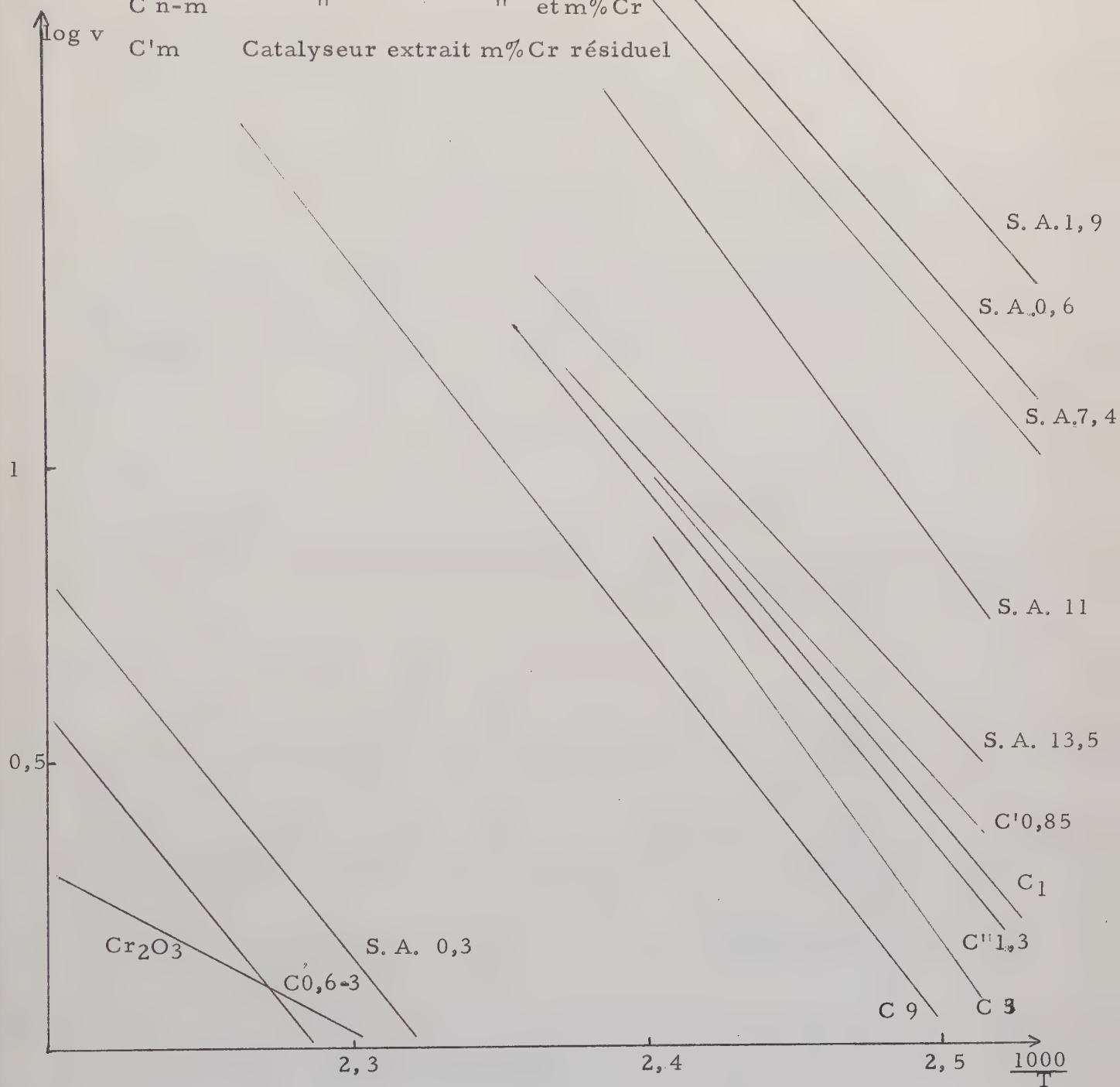


Fig. 11 - Déshydratation de l'isopropanol

Activité. La loi d'ARRHENIUS permet de calculer l'énergie d'activation E , qui est voisine de 29 kcal/mole pour tous les catalyseurs. En effet, l'expression logarithmique de la vitesse conduit à des droites sensiblement parallèles. On pourra par la suite repérer l'activité de tous les catalyseurs par la vitesse v à une température donnée, soit 127°C (fig. 11).

Conclusion. Là encore le chrome modifie considérablement les propriétés du support silice-alumine dont la désalumination n'a un effet important que lorsqu'elle est presque totale. Une analyse comparative des résultats d'oligomérisation, craquage et déshydratation sera faite dans la discussion.

III - LES PRODUITS

Polymères.

La préparation de polymères et leur étude n'ayant pas été notre propos, nous ne mentionnerons que quelques résultats recueillis lors d'essais de catalyseurs.

Fractionnement.

Le polymère obtenu forme une masse visqueuse intimement liée au catalyseur. On l'extrait de l'autoclave par lavage à l'éther ou à l'heptane. L'étude du polymère nécessite un fractionnement, réalisé par extractions sélectives, dans un kumagawa. Les plus faibles masses sont solubles dans l'éther à chaud. L'évaporation de l'excès de solution et le séchage du résidu conduisent à un produit solide visqueux de masse moyenne 1700 déterminée par ébulliométrie. L'extraction à l'heptane enlève une fraction présentant une certaine cristallinité. Une dernière extraction au décahydronaphtalène, en présence d'antioxydant sous atmosphère d'azote, permet de recueillir les produits de hautes masses moléculaires et de bonne cristallinité. Ces deux dernières extractions sont parfois remplacées par une seule au toluène. La solution est concentrée et le polymère précipité par le méthanol. Après filtration et séchage, on obtient un produit blanc, dont l'aspect dépend des conditions de précipitation : poudre, grains, fibres.

Répartition et masses moléculaires.

Un premier tableau, 22, indique l'importance des différentes fractions selon le catalyseur ou les conditions de poly-

T. 22

Fractionnement des polymères

			Poids soluble dans			Produits Volatils	Fraction Ether	Fraction Volatile
			Ether	Heptane Toluène	D. H. N.			
Influence du sodium et de la température de polymérisation							%	%
T°C	Na/Cr	d						
84	0, 10	5, 73	7, 12	2, 14	1, 46	1, 2	59	10
84	0, 48	5, 52	6, 2	0, 33		4	56	38
84	1, 7	5, 8	6, 9		1, 0	2	57	16
84	2, 7	4, 5	7, 1	0, 5	0, 7	2, 2	67	21
92	2, 7	4, 5	5, 5	0, 2	0, 3	3, 3	62	37
110	2, 7	4, 5	4, 7	0, 2	0, 1	1, 3	75	21
Influence de l'alumine et du chrome								
	Al ₂ O ₃ /Cr	d						
84	1, 5	5, 4	1, 0	0, 3			77	
"	2, 4	5, 8	2, 5	0, 5		1, 3	58	30
"	2, 7	5, 4	3, 3	0, 7		0, 4	75	9
"	4, 5	5, 1	1, 1	0, 6		0, 8	44	32
"	7, 8	4, 3	2, 3	0, 5		1, 2	57	30

D. H. N. Décahydronaphtalène

% Fraction évaluée à partir des pesées.

mérisation. Les produits volatils sont évalués par différence entre les rendements déterminés par pesée de l'autoclave en fin d'opération et pesée du polymère effectivement recueilli.

Un rapport Na/Cr faible augmente la fraction de hautes masses moléculaires qui est diminuée par l'élévation de la température. Les variations du rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ modifient la répartition des fractions mais laisse celle des hauts polymères inchangée.

La seule considération des répartitions des fractions est insuffisante pour orienter la préparation de produits et s'accompagne notamment de la mesure de la masse moléculaire moyenne. Nos déterminations faites par viscosimétrie donnent pour $\overline{M}_v$ les valeurs du tableau 23. La mesure est effectuée en solution à 20 mg pour 50 ml de décaline à 135°C. La masse est liée à la viscosité intrinsèque $[\eta]$ par la loi :

$$[\eta] = 1,58 \cdot 10^{-4} \overline{M}_v^{0,77}$$

L'élévation de la température de polymérisation semble abaisser $\overline{M}_v$ dont la valeur augmente sur catalyseur sodé et surtout pour le catalyseur traité par le bichromate de sodium (170.000). La diminution du rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ s'accompagne d'une baisse de $\overline{M}_v$.

En conclusion une faible quantité de sodium sur silice-alumine augmente la quantité et la masse de hauts polymères.

Oligomères.

Dans les réactions d'oligomérisation, le produit final d'abord séparé du catalyseur par simple filtration, puis par lavage à l'éther est un liquide incolore ou légèrement jaune, huileux, peu visqueux, peu volatil, thermiquement stable, ne s'oxydant pas à l'air et de forte odeur aromatique. L'identification de ce produit a été tentée par diverses voies physico-chimiques, éventuellement après fractionnement.

Méthodes classiques.

Solubilité. Le produit est entièrement soluble dans les solvants usuels : éther, pyridine, aniline, dioxanne, orthodichlorobenzène, tétrachlorure de carbone...

T. 23

Masses moléculaires moyennes
déterminées par viscosimétrie

Influence de l'alumine			Masse 10 ³		
	Al ₂ O ₃ /Cr	d	- Solvant d'extraction -		
			Heptane	Toluène	D. H. N. [⊕]
	7, 8	4, 3		47	
	4, 5	4, 4		38	
	2, 7	5, 4			87
	0	5, 6			33
Influence du sodium					
	Na/Cr	d			
	0, 10	5, 73		60	80
	0, 48	5, 52	170		
	2, 7	4, 5	60		100
	2, 7	4, 8	65		140
Influence de la température de polymérisation					
	t°C	d			
	84	4, 5	60		100
	92	4, 5	30		65
	110	4, 5	60		

⊕ D. H. N. Décahydronaphtalène

Distillation. A pression normale ou réduite, on peut obtenir plusieurs coupes 70-80, 90, 135, 185 et 305°C ce qui correspond à des hydrocarbures de 6 à 18 atomes de carbone.

Analyse élémentaire. Le dosage de C et H donne pour le rapport des poids $\bar{C}/\bar{H}$, la valeur 6,1. Ce rapport vaut 6 pour les oléfines et carbures cycliques. Pour les paraffines, il vaut $6n/n+1$ qui tend vers 6 par valeurs inférieures pour n grand. Ce rapport est $6n/n-1$ supérieur à 6 pour les acétyléniques et pour les aromatiques C/H est inférieur ou égal à 12 selon la longueur des chaînes fixées au(x) noyau(x).

Indice d'iode. Cet indice a un caractère très approximatif car sa mesure est perburbée par de nombreuses causes. Selon les essais on trouve 200 à 300 soit environ 2 atomes d'iode pour 100 g de produit donc une double liaison pour 7-8 atomes de carbone.

Masse moyenne. Cette détermination est faite par ébulliométrie. Le résultat $\bar{M}_n = 160$ correspond à une chaîne de 11 atomes de carbone.

Méthodes physiques.

Spectroscopie infra-rouge. Le spectre présente des raies importantes dues aux $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2-$ d'alcanes (à 2850 - 2940 et 1440 - 1460 cm^{-1}). La présence de différents alcènes donne des raies à 720 - 1260 - 980 - 1300 cm^{-1} selon qu'ils sont mono- ou di-substitués, cis ou trans.

Spectroscopie de masse. Des fractions légères piégées à basse température n'offrent pas un spectre caractéristique, en raison de la multiplicité des pics qui se superposent partiellement.

Résonance magnétique nucléaire. Le spectre ne montre pas de signal dû à des composés aromatiques ou oxygénés. Les pics les plus importants correspondant aux alcanes et les hydrogènes éthyléniques ne comptent que pour 2 %.

Chromatographie. L'ensemble des renseignements précédents ne donne qu'une idée très imprécise des oligomères : distribution très large d'hydrocarbures, en grande partie saturés. La complexité du mélange a fait échouer une tentative de

séparation par chromatographie préparative : colonne silicone SE 30, longueur 7 m, diamètre 18 mn, en programmation à 4 °/mn de 100 à 300°C, et en palier. Nous avons alors fait l'analyse de la totalité du produit, car les séparations classiques en fractions ne se sont pas révélées efficaces.

Parmi les nombreuses colonnes de séparation qui ont été essayées, celles qui ont donné les meilleurs résultats sont : réoplex 400, réoplex associé au di-n-nonylphtalate, hallcomid, $\beta\beta'$ -oxydipropionitrile, silicone SE 30. Le chromatogramme du produit final comporte les mêmes pics (mais atténués) que celui réalisé en cours d'essai. De nouveaux pics sont dus aux produits lourds. De plus, on ne note pas de différence qualitative dans les essais sur catalyseur sodé et chromé. L'étalonnage par les seuls temps de rétention ne nous a pas permis d'identifier sûrement les produits.

QUATRIEME PARTIE

DISCUSSION ET CONCLUSION

Le dépôt d'oxyde de chrome sur un support modifie complètement l'activité de celui-ci dans plusieurs réactions et lui donne même une aptitude réactionnelle nouvelle vis-à-vis du propène. C'est ainsi que la formation de polymères n'est pas un simple déplacement de la distribution des masses moléculaires vers les hautes valeurs mais résulte de l'apparition de nouveaux sites actifs, quand la teneur en chrome et son état d'oxydation sont convenables.

Sur silice-alumine, la grande variété des produits obtenus montre que la polymérisation du propène est accompagnée de craquage du monomère ou des réactifs avec éventuellement polymérisation ultérieure. La réactivité très variable des différentes oléfines conduit à des isomères nombreux, dont la répartition peut évoluer en cours de réaction. F. H. GAYER (22) en 1933, dans des conditions expérimentales différentes des nôtres (300°C - 1 atmosphère), trouvait une multiplicité de produits de C₅ à C₂₂. De nombreux auteurs ont utilisé de fortes pressions et d'assez hautes températures, mais sans indiquer en détail les produits obtenus. Récemment F. E. SHEPHARD, J. J. ROONEY et C. K. KEMBALL (23) ont donné une analyse détaillée des C₄₋₅ et globale des C₆, obtenus à des températures comprises entre 58 et 200°C, sous faible pression.

Nos observations sont de même nature et ne s'accordent pas avec celles de A. V. TOPCHIEV (24) qui indique sur silice-alumine la seule formation de C₆ (75 %) et C₉₋₁₂ (25 %) à 105°C sous 40 atmosphères. Dans ces conditions, nous obtenons des produits plus lourds (M_n = 160) et à nombre d'atomes de carbone varié (C₄ à C₂₀ environ).

Sur silice-alumine chromée, le chromatogramme établi pendant la réaction montre non seulement la même complexité

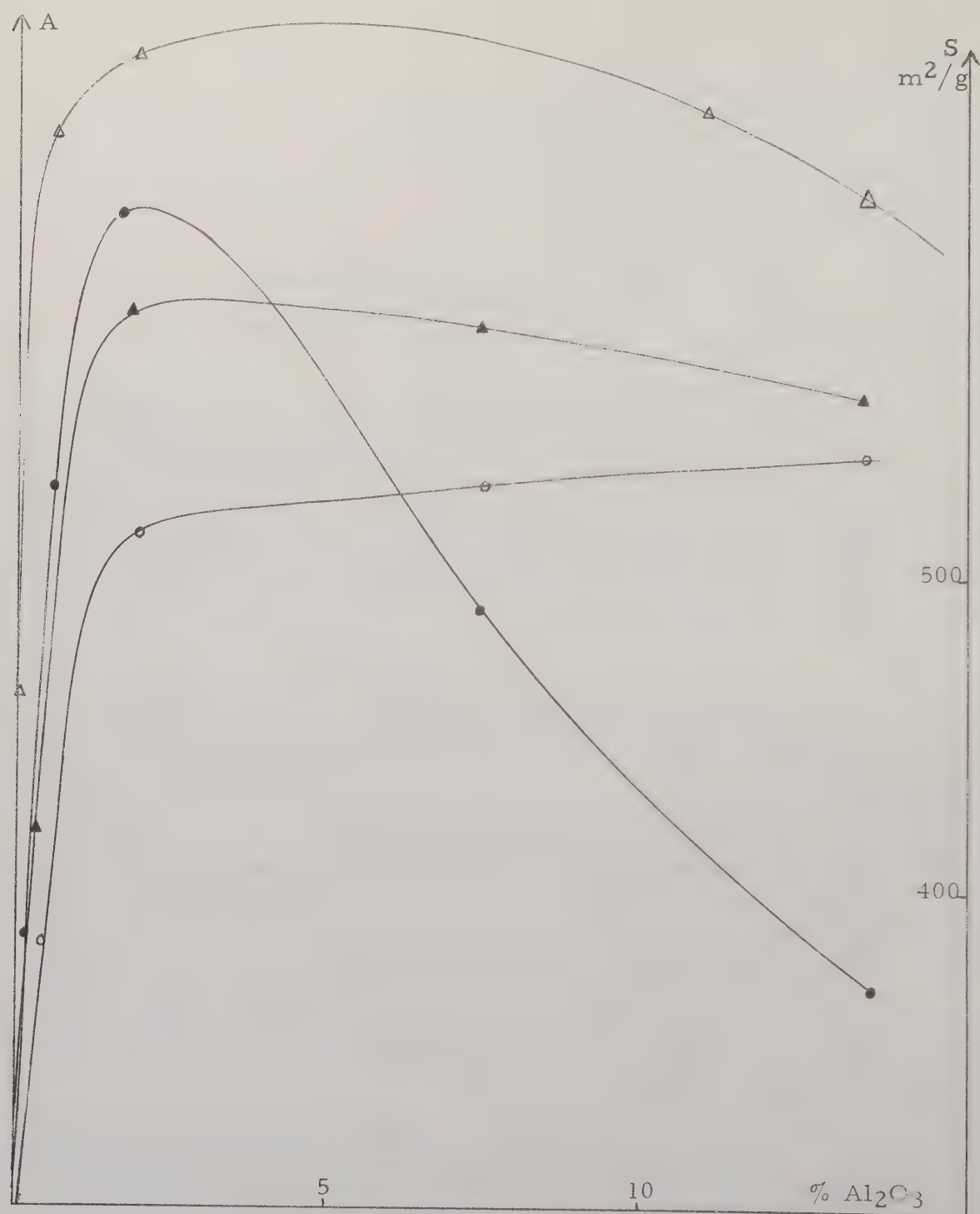


Fig. 12 - Activité catalytique A en fonction de la teneur en alumine

- Déshydratation isopropanol
- Craquage cumène
- ▲ Oligomérisation propène
- Δ Surface totale

des produits, mais aussi leur similitude avec ceux obtenus sur le support. Là encore A. V. TOPCHIEV indique des pourcentages de C₆ (40 %) et C₉₋₁₂ (20 %) différents des nôtres, puisque la fraction solide que nous recueillons peut atteindre 90 %. Le craquage se manifeste aussi pendant la polymérisation. Il était intéressant d'étudier cette première réaction dans d'autres conditions afin de comparer son évolution selon le catalyseur avec celle observée en polymérisation. Nous avons alors choisi le craquage du cumène. De plus nous avons voulu savoir si l'oxyde de chrome, au rôle prépondérant en polymérisation, avait le même effet dans une réaction de mécanisme différent, soit la déshydratation de l'isopropanol.

Pour les catalyseurs choisis, trois paramètres varient : composition du support - teneur en chrome et état d'oxydation. Les observations sont réunies sur les figures 12 - 13 - 14 et le tableau 24. Le dépôt de chrome -à l'imprégnation- ou sa fixation -après activation- ont le même effet marqué pour les 3 réactions. L'influence du degré d'oxydation est nette seulement en oligomérisation car les autres tests effectués après exposition du catalyseur à l'air et éventuellement traitement thermique rendent difficile une comparaison. On voit cependant (tableau 24) que c'est la teneur en chrome plus que son état qui modifie l'activité du support. Les effets de la désalumination ne sont identiques qu'à teneur résiduelle faible, ou nulle pour les trois réactions. Sur support quasi désaluminé (0,6 % Al₂O₃) la fixation de chrome a un effet marqué surtout pour l'oligomérisation et la déshydratation. Enfin, le sodium à faible teneur enlève son activité au support. De façon générale on observe une similitude de résultats surtout entre oligomérisation et craquage, encore que les conditions différentes d'évaluation des activités rendent ces comparaisons qualitatives.

L'activité du catalyseur en craquage est évaluée à partir des aromatiques. S. E. TUNG et E. Mc ININCH (25) ont analysé les gaz de sortie du réacteur et trouvé qu'à 350°C, 85,2 % de cumène craqué donnait 83,3 % de benzène et 79,7 % de propène. Il se forme des composés aromatiques par isomérisation. Nous avons observé ces mêmes différences entre benzène et cumène. Selon R. L. HODGSON et J. H. RALEY (26) la "polymérisation" du propène sur silice-alumine est fortement entravée par la présence d'aromatiques sur le support, soit par empoisonnement des sites, soit parce qu'une réaction concurrente se développe

à plus fort taux à cette température : 100°C. Cette réaction du propène sur le composé aromatique peut expliquer le fort écart observé entre les taux de transformation évalués à partir du benzène et du cumène, surtout pour le support modifié ou le support chromé, à la température utilisée : 350°C. Ces auteurs remarquent aussi que l'influence de l'ion Na^+ n'est pas liée qu'à la teneur mais aussi à l'agent de sodation, et retrouvent les résultats de K. V. TOPCHIEVA et coll. (27), et de G. W. A. RIJNDERS et G. C. A. SCHUIT (28).

Notre étude fondamentale étant celle de la transformation du propène, nous avons pensé mettre à profit les résultats connus par ailleurs à propos du craquage pour inhiber l'oligomérisation.

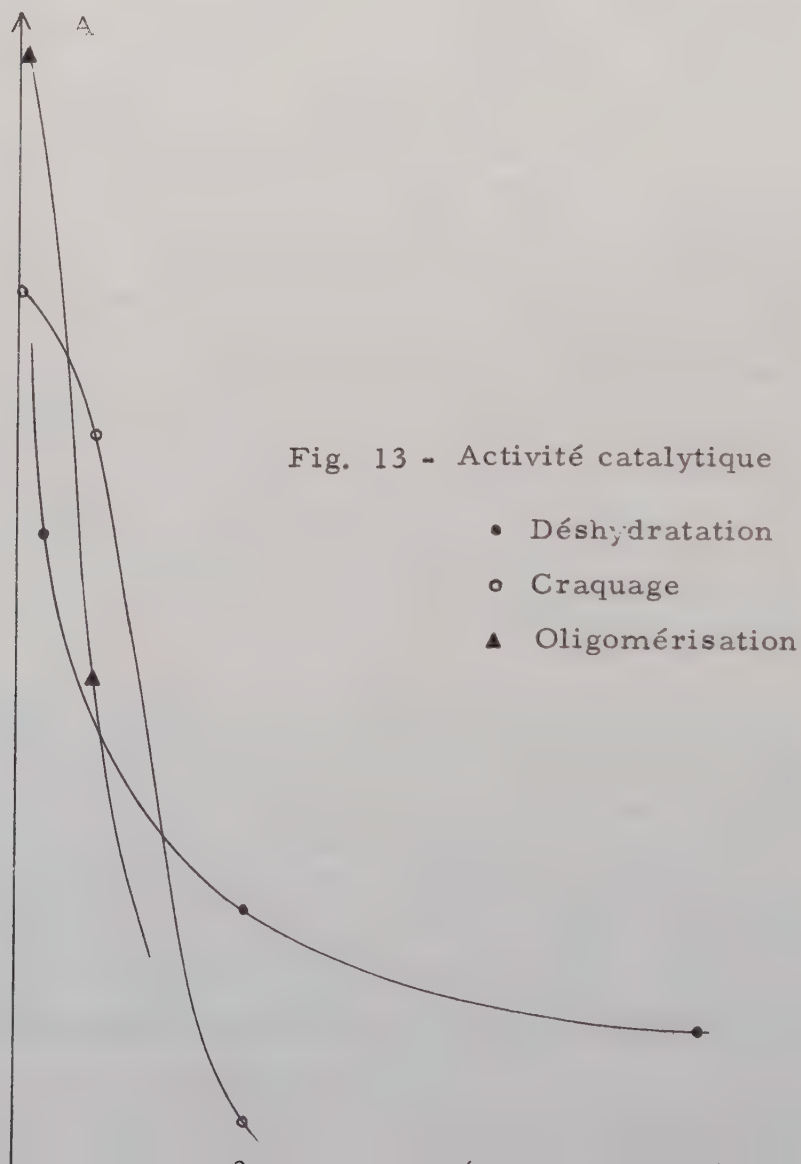


Fig. 13 - Activité catalytique

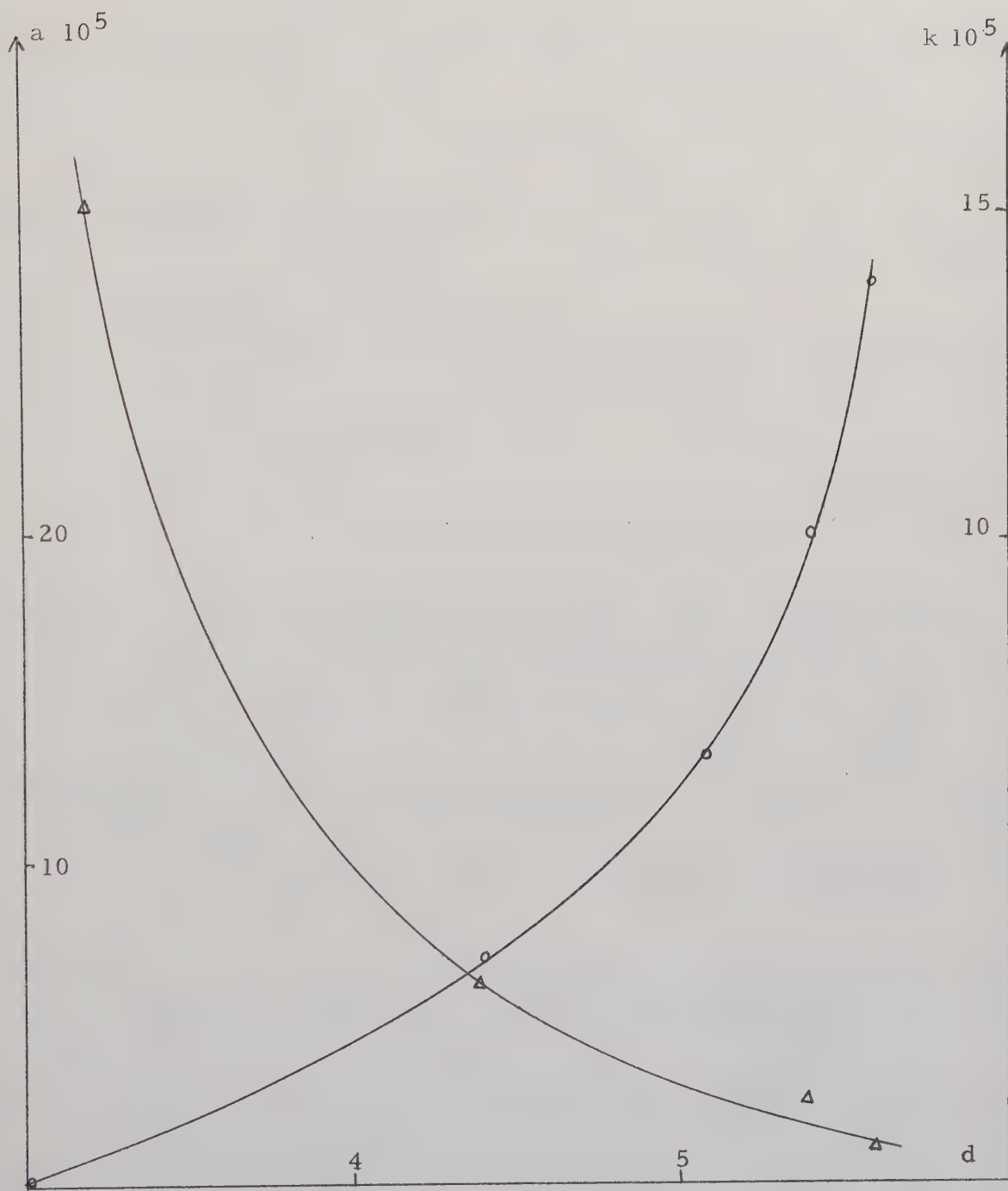


Fig. 14 - Activités polymérisante ($\circ$) et oligomérisante (Δ)

Comparaison d'activité dans 3 réactions

Caractéristiques des catalyseurs		Déshydratation	Craquage	Oligomérisation
Activité Cat. Extrait/Cat. Initial	0,85%Cr	2,5	8,7	7,2
	1,3 %Cr	1,1	5,0	5,5
Activité Cat. Extrait/Cat. même teneur en Cr	0,85%Cr	1,2	0,7	3,3
	1,3 %Cr	0,8	0,9	2
Activité Support Chromé/Support à 0,6 % Al_2O_3	3 % Cr	330	3,8	140
Activité Support Sodé/Support	4 % Na	0	0	0
Activité Silice Pure		0	0	0

Le sodium (4 %) qui enlève toute activité oligomérissante au support, diminue fortement l'activité polymérisante. Cependant à faible teneur (0,25 %) il stabilise l'activité initiale du catalyseur et permet ainsi d'obtenir des conversions égales à celles sur catalyseur non sodé. O. K. BORESKOV (29) et coll. obtenaient le même résultat (à 0,1 ou 0,2 meq/g fixé). En outre, la fraction de haute masse moléculaire est plus importante (30 % contre 15) et de M_v supérieure (80.000 contre 40.000). Sur le support traité au bichromate, où l'activité a peu baissé (30), l'augmentation de M_v est plus nette (170.000) mais cette fraction est moins abondante.

L'activité oligomérissante étant en relation avec l'acidité du support (31-32), on a utilisé des solides d'acidité différente, obtenus par désalumination (33^a-33^b). Là encore, l'activité polymérisante a été nettement réduite. On aurait pu penser que le chlore laissé par le traitement ait une action néfaste, mais sa teneur se révèle très inférieure à celle du produit initial (31 contre 560 ppm, et 54 pour le produit initial chromé). Par ailleurs un traitement acide d'un support industriel (alumine traitée à l'acide fluorhydrique) augmente l'activité du catalyseur chromé dans la polymérisation de l'éthylène (2).

Dans les trois réactions envisagées, le chrome a le même effet que l'enlèvement d'alumine ou la fixation de sodium, mais il entraîne des modifications plus importantes de texture. L'activité est reliée à la surface spécifique, la dimension des pores et la taille des grains. Ici, la variation d'activité ne peut être entièrement expliquée par l'évolution de la surface mais le parallélisme observé peut montrer qu'une partie seulement de la surface est concernée. Cependant à degré d'oxydation variable la baisse de surface s'accompagne d'une augmentation d'activité : l'état d'oxydation du chrome intervient, soit parce que des sites différents sont créés, soit parce que des produits de la réaction inhibent les premiers sites actifs. Cette propriété fondamentale en oligomérisation, est aussi primordiale en polymérisation et l'on est conduit à étudier les évolutions de ces activités en liaison avec le chrome hexavalent.

Un séchage sous azote ou sous air (200 ou 300°C) permet à l'activité oligomérisante de se développer, bien que Cr^{+6} ne soit pratiquement pas réduit. Le traitement à plus haute température (550° à 700°C) fait apparaître l'activité polymérisante sans annuler obligatoirement toute activité oligomérisante. De même du Cr^{+6} présent sur un catalyseur réimprégné par l'oxyde CrO_3 , après extraction du chrome soluble d'un catalyseur activé, ne témoigne d'une activité polymérisante qu'après traitement à 550°C. A 300°C l'activité oligomérisante reste sensiblement égale, que l'on ait réimprégné ou non. En revanche un catalyseur déjà activé et exposé à l'air retrouve son activité par séchage à 300°C. Le chrome n'a un effet que s'il a été fixé, au moins partiellement au support par un traitement thermique, laissant une fraction notable d'ions Cr^{+6} .

On peut penser que la fixation au support a lieu à l'imprégnation et intéresse les régions aluminées de celui-ci, puisque l'acide chromique s'est révélé avoir, à température ambiante, le même rôle désaluminant que l'acide chlorhydrique. Dans ce dernier cas, on trouve plus d'aluminium éliminé (courbe réelle figure 15) que celui calculé d'après la stoechiométrie de la réaction conduisant à AlCl_3 (courbe théorique figure 15). Il se forme sans doute des composés oxychlorés tels $\text{Cl}_2\text{Al} - \text{O} - \text{AlCl}_2$ et $\text{Cl}_2\text{Al} - \text{O} - \text{Al}(\text{Cl}) - \text{O} - \text{AlCl}_2 \dots$

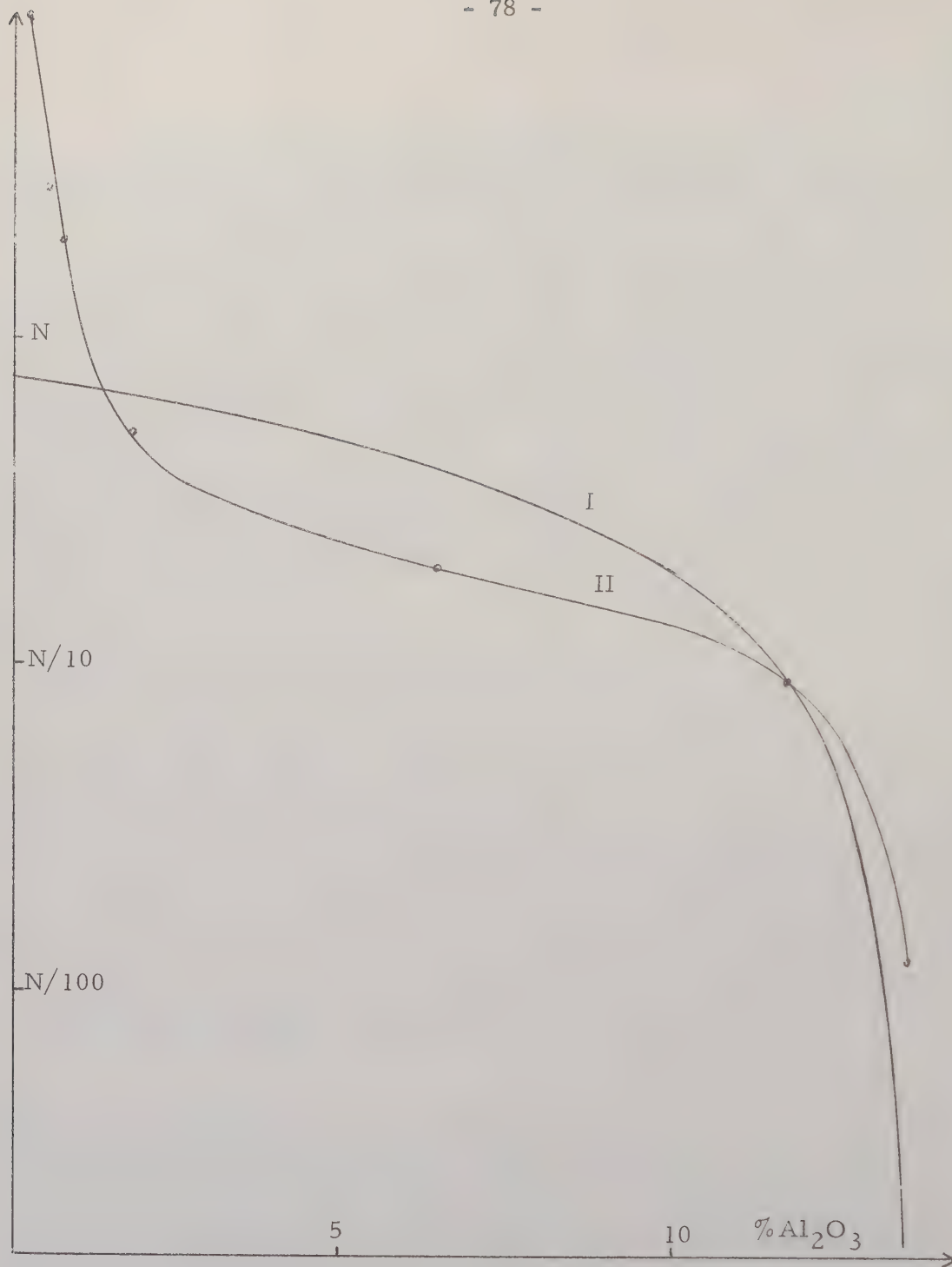


Fig. 15 - Désalumination de la silice-alumine à 13,5 % Al_2O_3
par attaque à l'acide chlorhydrique
Courbes théorique (I) et réelle (II)

L'action de Cl^- se poursuit de proche en proche dans les parties aluminées alors qu'elle est plus limitée dans les domaines riches en silicium, éliminé à moindre taux. Cette action sur l'aluminium est facilitée par la présence de silice : on peut penser qu'il en est de même lorsque le chrome est l'agent d'attaque. En admettant le schéma de la silice-alumine proposé par K. V. TOPCHIEVA et coll. (29) où les sites actifs sont à la périphérie des zones de contact entre des particules d'alumine et de silice, l'acide chromique réagirait seulement sur les liaisons Si - O - Al. Après avoir ouvert ces liaisons, le chrome se fixerait à la fois du côté de Si et du côté d'Al. La dissymétrie ainsi créée dans la conformation des liaisons de l'atome d'Al concerné permet la propagation de l'action de l'acide chromique vers l'intérieur de la région aluminée, devenant ainsi solubilisable proportionnellement à la quantité d'acide chromique engagé. La différence de réactivité des régions aluminées et siliciées limite l'action du chrome à la surface de ces dernières. La possibilité de solubilisation de l'aluminium se maintient même après traitement thermique, ou après une extraction suivie de réimprégnation. L'attaque par l'acide chromique peut donc continuer si elle a déjà été amorcée. Les variations parallèles de l'activité et de la quantité d'Al en solution, en fonction de la teneur en chrome, du degré d'oxydation, de la température d'activation pourraient faire attribuer l'activité catalytique au composé d'interaction $\text{Cr}_3\text{O}_n\text{Al}$. Or, d'une part ce composé se forme encore pour des catalyseurs dont l'activité est réduite : après extraction par les acides chlorhydrique ou chromique, et d'autre part, la silice chromée est active. Tout au plus ce composé rendrait l'activation d'un catalyseur plus facile, ou à activation égale, ce catalyseur plus actif.

Les analyses thermographiques de A. V. TOPCHIEV et coll. (34) sur silice-alumine ou alumine chromée mettaient en évidence un pic exothermique à 108°C , attribué à la formation d'un chromate d'aluminium. Notre thermogramme est très différent, tant par les pics, que par la température du pic exothermique : 330°C . Enfin ce pic n'apparaît que sur silice-alumine chromée. On a vu de plus que l'activité n'était pas toujours en relation avec la présence de ce pic. Celui-ci pourrait correspondre à une activité "potentielle" du catalyseur, qu'une activation convenable devrait développer en stabilisant une bonne part du chrome hexavalent. C'est ainsi qu'un pic important peut ne pas être synonyme de forte activité si le composé actif est inaccessible au monomère : ce peut être le cas de catalyseur

à fortes teneurs en chrome (9 - 12,65 % Cr) ou à chrome trop réduit (par exemple catalyseur à 3 % Cr et degré d'oxydation 3,2, ou sur support à 24,8 % d'alumine).

On pourrait attribuer ce pic à la réduction partielle de l'oxyde déposé, réduction qui pour l'oxyde massique a lieu dans ce domaine de température. Cette réduction se ferait à température plus basse pour l'oxyde supporté et ce, d'autant plus que sa concentration est importante, c'est-à-dire que l'effet de support est moins marqué. Cela revient à accorder deux effets opposés au support. La faible quantité de chrome concerné par une réduction éventuelle peut rendre inappréciables la perte de poids correspondante et l'influence de la pression partielle de l'oxygène sur cet équilibre. De façon plus générale, ce pic pourrait correspondre à l'évolution du composé Si - O - Cr formé seulement à la première imprégnation : plutôt qu'un changement de valence, ce serait une modification du type de valence, avec éventuellement réarrangement des -OH liés au Cr. Ce composé se forme d'autant mieux que le chrome est en plus forte quantité, et que les liaisons Si - O - Al sont plus nombreuses ou plus réactives. Ce composé, inactif par lui-même, peut servir de base de centre actif pour du chrome hexavalent. Cette hypothèse rend compte de l'ensemble des résultats obtenus en A. T. D., dans les mesures d'activité et des quantités d'aluminium solubilisé.

Des renseignements complémentaires sont apportés par l'étude de la texture. Nous avons tenu compte des inégalités de composition chimique des catalyseurs en comparant leur surface spécifique à celle du support qu'ils contiennent. L'écart dS entre ces deux valeurs est généralement important, même si le support a été peu modifié (peu de chrome déposé - faible désalumination ou sodation). Cet écart varie de façon régulière en fonction de la teneur en chrome (figure 16 - courbe I) ou du degré d'oxydation (figure 16 - courbe II) pour une quantité donnée de Cr, sur support à 13,5 % d'alumine. La diminution de surface pourrait être due au bouchage des petits pores par l'oxyde de chrome, ce qui entraînerait une augmentation du rayon moyen de pores. Or, à teneur croissante en chrome, on observe une diminution de ce rayon, montrant que le dépôt intéresse préférentiellement les grands pores.

DEREN (35), dans une étude analogue des catalyseurs oxyde de chrome sur alumine, avait observé que la surface spécifique baisse lorsque la teneur en chrome dépasse 2 %. La baisse

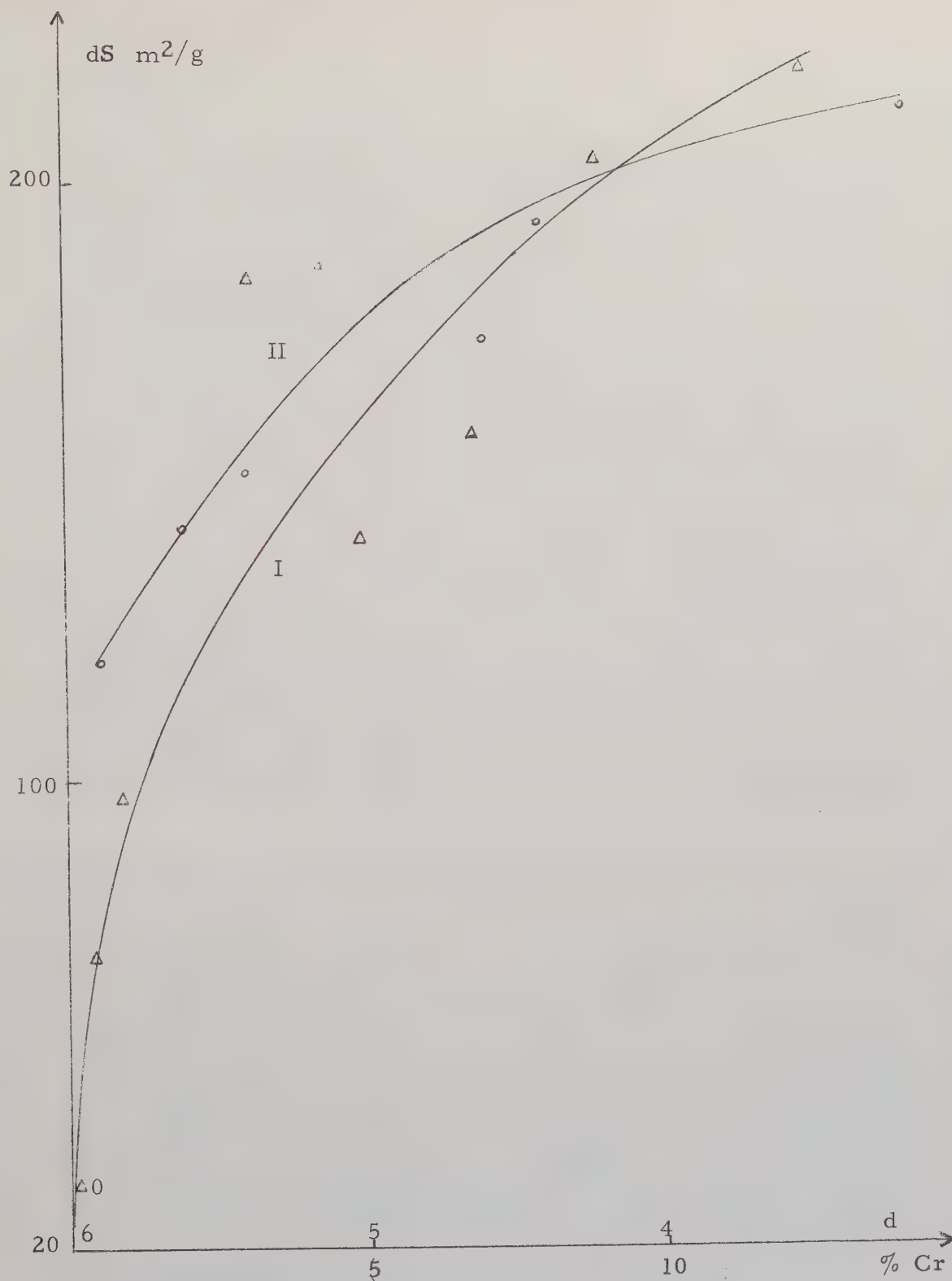


Fig. 16 - Abaissement de surface totale par fixation de chrome

I à teneur variable en Cr Δ

II à 3 % Cr, degré d'oxydation variable $\circ$

de surface est plus faible lors d'une activation à température plus élevée, pour une teneur en chrome supérieure à 4 %. Il concluait à un encombrement purement physique, éventuellement réversible où l'agglomération de l'oxyde de chrome sous l'action de la température libère progressivement les pores obstrués. Nos constatations sont très différentes puisqu'une diminution de surface se manifeste dès une faible teneur en chrome, (0,15 %) que l'activation à plus haute température (700°C) provoque la même diminution et que l'extraction du chrome soluble (72 % du chrome total) ne modifie pratiquement pas la surface. Il semble que ce soit le chrome qui est responsable de la diminution de surface par réaction sur le support. Par désalumination cette action est réduite, si bien que l'attaque par le chrome doit surtout concerner les régions aluminées. Les acides chromique et chlorhydrique qui ont des rôles désaluminants similaires, modifient les textures de façon très différente. Pour une teneur résiduelle de 1,9 % Al_2O_3 par attaque à l'acide chlorhydrique de normalité 1,2 N égale à celle de l'acide chromique employé pour chromer à 3 % Cr et qui laisse la teneur en Al_2O_3 quasi inchangée, la surface dans le premier cas est 669 et environ 400 m^2/g dans le second. La modification du réseau de l'alumine à la suite du remplacement de nombreux Al par Cr serait en partie responsable de cette diminution.

Il est certain que l'encombrement physique joue aussi un rôle, puisque, pour un support de texture et de nature très différentes, à savoir la silice obtenue par échange, la surface diminue par bouchage des pores, tous petits, et retrouve presque sa valeur après extraction du chrome soluble (88 % du Cr initial). Pour la silice-alumine partiellement désaluminée, la surface des pores de rayons supérieurs à 36 Å, qui donne de la texture une indication plus précise que le rayon moyen de pores, est toujours supérieure à celle couverte par l'oxyde de chrome, cependant l'on observe encore une diminution de la surface totale (fig. 17). La silice-alumine à 24,8 % Al_2O_3 qui ne possède pas de petits pores, a une surface moins abaissée par dépôt de chrome (100 m^2/g) que le support à 13,5 %.

Le support traité au sodium voit ses caractéristiques texturales peu modifiées, à faible teneur, comme le notent D. P. DOBYCHINE et coll. (36). Après fixation de chrome, la surface n'évolue pas plus que pour un support chromé directement. Mais à forte concentration (2 meq/g) le sodium provoque

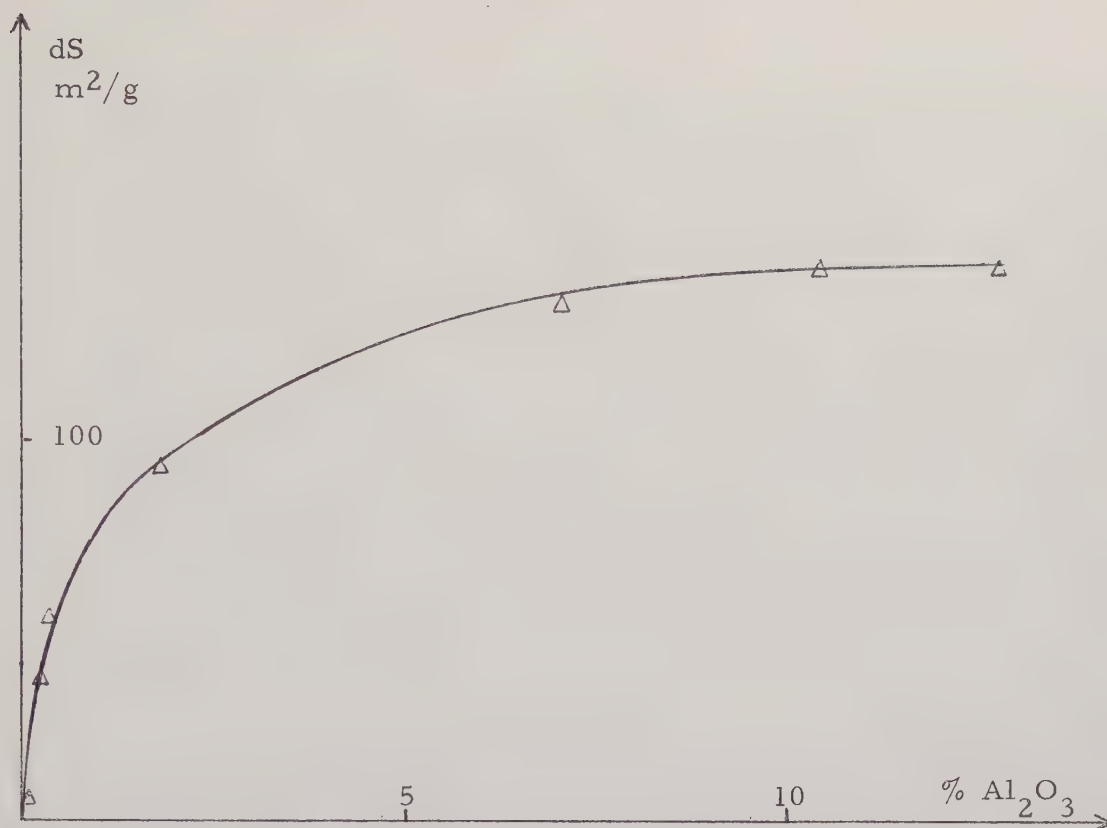


Fig. 17 - Abaissement de surface du catalyseur chromé, en fonction de la teneur en alumine du support.

une diminution de surface. Les pores les plus petits sont supprimés par suite de l'ouverture des liaisons siloxane et, a fortiori, aluminosiloxane et de leur réarrangement, qui diminue le nombre de liaison Si-O-Al. La deuxième baisse de surface, en présence de chrome, est moins importante que pour un catalyseur non sodé bien que la surface des grands pores n'ait pas augmenté. D'une façon générale l'effondrement de surface, quand il est irréversible, est causé par le chrome, et il est en accord avec les résultats obtenus en A. T. D. et dans les mesures d'Al en solution. On peut aussi noter une relation avec l'activité, mais cette notion sera précisée par la considération de la surface de l'oxyde de chrome.

La dispersion de l'oxyde de chrome sur support atteint rarement la valeur unité, même à faible teneur, ou, lorsque les facteurs texturaux sont favorables à un bon étalement. Ceci mon-

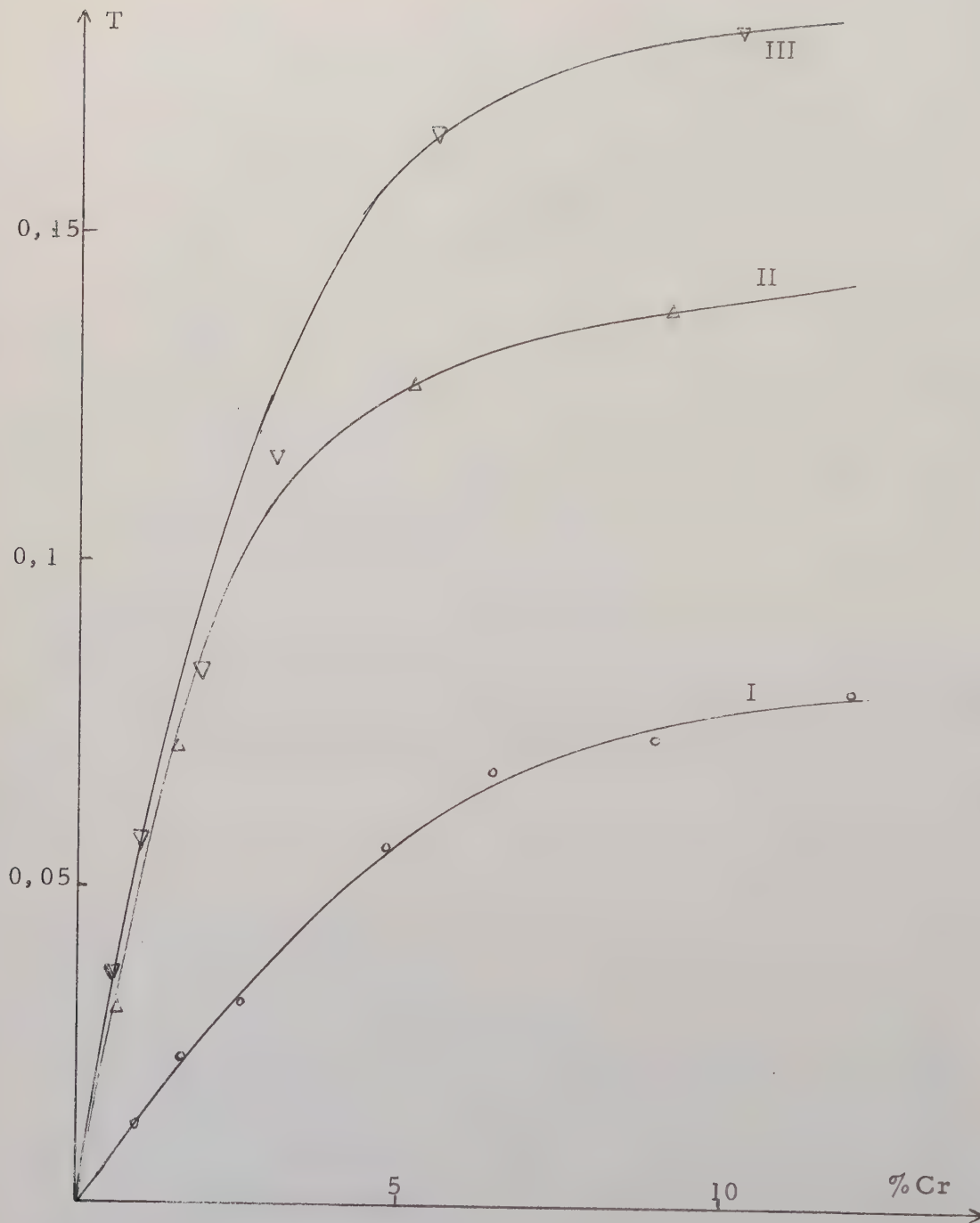


Fig. 18 - Variation du taux de recouvrement avec la teneur en chrome

- I Silice-alumine chromée $\circ$
- II Oxyde de chrome-alumine coprécipités Δ
- III Alumine chromée ∇

tre à nouveau l'importance de l'interaction avec le support. Par ailleurs, à texture initiale identique, la dispersion varie fortement avec la teneur en chrome, son degré d'oxydation et la température d'activation. On peut penser qu'il existe sur le support un nombre limité de sites d'attaque, où le chrome se fixe préférentiellement. Ensuite, l'agglomération a lieu sur les sites les plus actifs alors que des sites plus faibles restent inoccupés. Selon les conditions d'activation, l'oxyde de chrome se rassemble sur lui-même de façon variable, parallèlement à la réduction en oxyde trivalent. On sait que cette réduction s'accompagne d'une diminution de surface, ce qui pourrait provoquer un blocage de l'oxyde à l'intérieur du support et le rendre inaccessible à l'oxygène. En fait, après extraction du chrome soluble, le chrome résiduel occupe toujours une surface appréciable. Pendant l'activation à 700°C, l'oxyde doit être réduit rapidement sans agglomération nouvelle.

Le nombre de germes de fixation varie avec le support, si bien que sur silice-alumine partiellement désaluminée, leur nombre plus limité favorise une meilleure dispersion. Celle-ci peut atteindre l'unité, même pour une aussi forte teneur que 6 % de CrO_3 sur support complètement désaluminé. Des sodations légères n'influent pas sur la dispersion, qui diminue nettement sur support à 4 % Na.

A teneurs en chrome identiques, on peut utilement comparer le recouvrement-rapport de la surface d'oxyde de chrome à la surface totale-pour différents catalyseurs. De fortes valeurs ne sont obtenues que sur silice ou alumine pures. Pour des catalyseurs obtenus par coprécipitation, C. P. POOLE et coll. (37) mesurent aussi de forts recouvrements d'oxyde de chrome sur alumine, des dispersions voisines des nôtres, mais une augmentation de surface totale avec la teneur en chrome. Sur alumine chromée, le recouvrement (12) est plus important que sur silice-alumine chromée (fig. 18). Les résultats semblent confirmer que la faiblesse ou l'absence d'interactions chimiques chrome-support maintiennent une forte dispersion. Même dans ce cas, on parvient toujours à un recouvrement limite. Un catalyseur extrait après activation, et réimprégné retrouve mêmes texture et recouvrement, montrant ainsi que le chrome se fixe et s'agglomère en des sites privilégiés, et qu'il est impossible, par cette méthode, d'étendre la surface couverte.

Ceci revient à limiter le rôle attribué au support pour la dispersion de l'oxyde et la stabilisation simultanée du chrome à un haut degré d'oxydation. En effet un catalyseur à faible teneur peut conserver une quantité importante de Cr^{+6} bien que la dispersion totale t ou partielle t_6 , soient aussi faibles que 0,13 et 0,2. Il faut plutôt penser que l'anhydride chromique de point de fusion 190°C , possède une certaine tension de vapeur dans les conditions de l'activation et se trouve mêlé au courant gazeux. Cependant sa forte densité lui évite d'être entraîné hors de la zone qu'occupe la poudre fluidisée. Un débit intense provoque une bonne agitation et une bonne dispersion des vapeurs, dans une atmosphère riche en oxygène, donc maintient un haut degré d'oxydation. Cette hypothèse est à rapprocher de l'imprégnation (38) par un composé volatil (chlorure de chromyle) et des variations d'activité catalytique observées selon les vitesses de chauffage (39) du catalyseur pendant l'activation.

La modification du support apportée par l'oxyde de chrome a été mise en évidence de plusieurs façons, en relation avec l'activité, mais c'est surtout la mesure de la surface occupée qui fournit des résultats quantitatifs. Il est alors naturel de relier activité k et surface couverte S_{Cr} . Sur support silice-alumine, à teneur 3 % Cr et degré d'oxydation variable, on obtient une relation linéaire (fig. 19 courbe I) entre k et S_{Cr} . Une surface minimale d'environ $7 \text{ m}^2/\text{g}$ est dans ce cas nécessaire à l'apparition d'activité. Cette surface correspondrait au degré d'oxydation 3,5, c'est-à-dire que lors de l'activation l'oxyde de chrome s'est aggloméré en blocs dont la structure ressemble à celle de l'oxyde massique, inactif. Le catalyseur activé sous oxygène, de fort degré d'oxydation (5,88), possède une activité un peu inférieure à celle du catalyseur de $d = 5,6$ où subsiste pourtant une teneur en chrome trivalent trois fois plus forte.

A teneur en chrome variable une relation linéaire entre k et S_{Cr} (fig. 19, courbe II) d'application limitée montre à nouveau que le degré d'oxydation n'est pas la cause profonde de l'activité, mais en correspondance fortuite avec elle. L'existence d'activité nécessite une surface minimale, mais de nature et d'étendue différentes de la surface indiquée plus haut : la faible valeur de la surface est due aux faibles teneurs en chrome et non à son agglomération. Par contre, aux fortes teneurs, c'est à nouveau l'agglomération du chrome qui le rend inactif, même si la quantité de chrome hexavalent est importante. Nous constatons que

la surface couverte par l'oxyde de chrome, comme le degré d'oxydation sont des notions insuffisantes pour prévoir l'activité d'un catalyseur. Le paramètre recouvrement qui tient compte de la surface totale se révèle aussi insuffisant pour expliquer la variation d'activité.

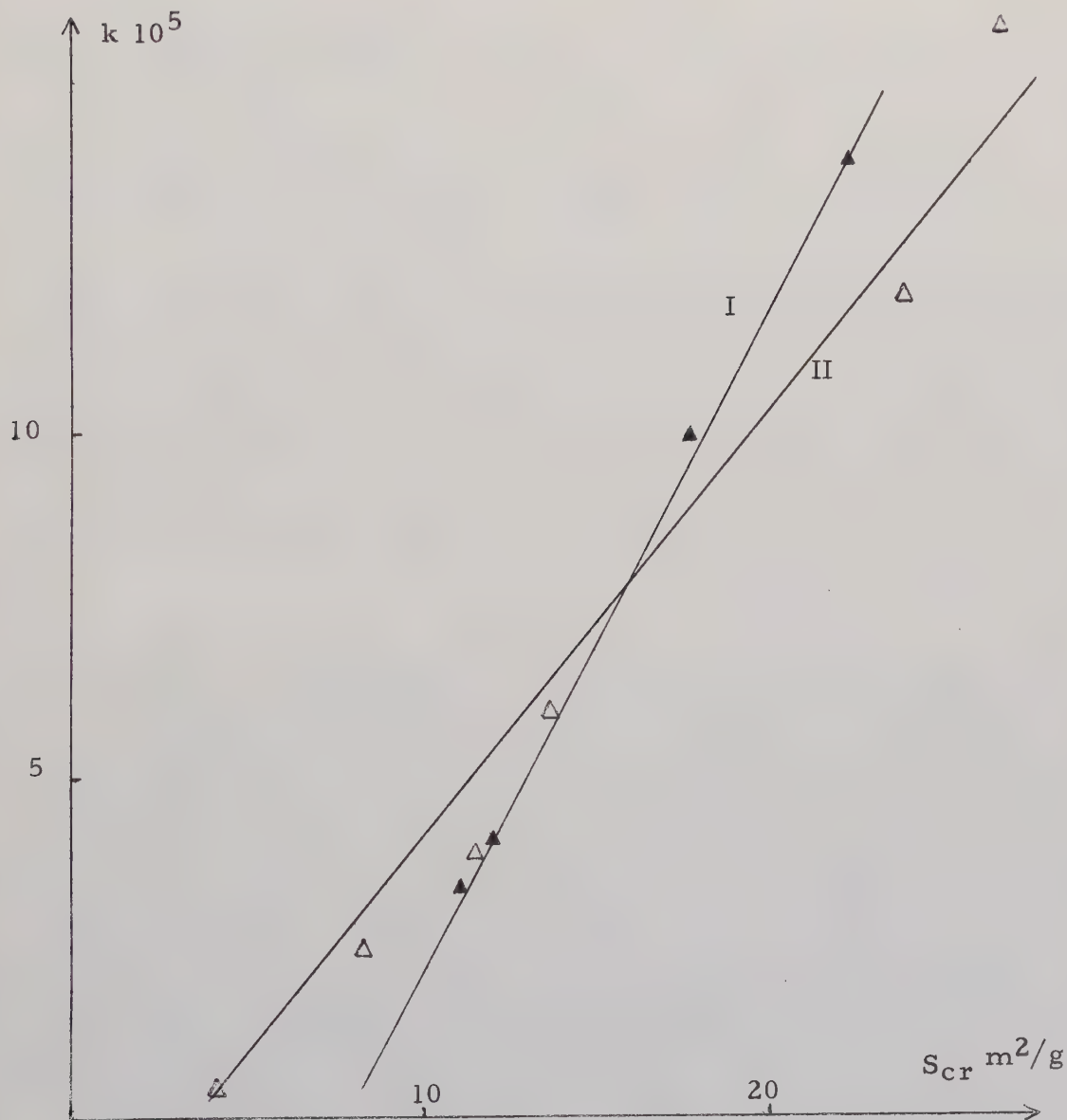


Fig. 19 - Variation de l'activité polymérisante avec la surface couverte par l'oxyde de chrome

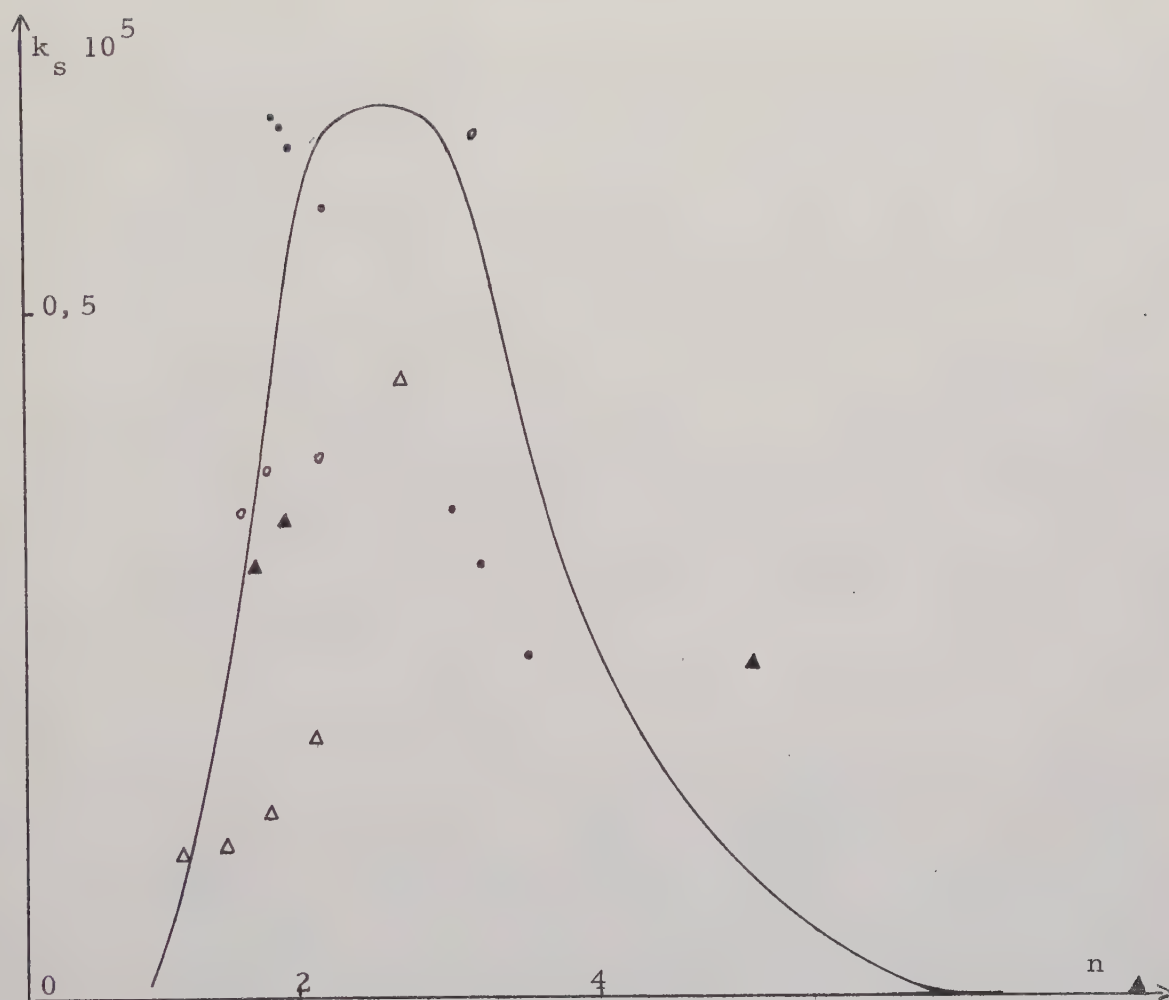
I 3% Cr, d variable

II % Cr variable

On ne peut penser que la validité des relations trouvées soit en dépendance stricte avec le rapport Al / Cr puisque de larges variations du % Cr n'ont pas le même effet que de faibles variations du % Al, soit par désalumination, soit par fixation de sodium. Dans ces deux cas, la variation d'activité n'obéit plus aux lois précédentes.

On définit alors l'activité spécifique k_s — activité par unité de recouvrement en oxyde de chrome — et le nombre moyen de couches d'oxyde de chrome : n — évalué comme l'inverse du taux de dispersion —. L'ensemble des catalyseurs, bien que d'origines très diverses, peut ainsi être représenté sur la courbe $k_s(n)$ dont le caractère essentiel est de faire apparaître un maximum d'activité pour n compris entre 2 et 3 (fig. 20). L'absence d'activité de certains catalyseurs à surface d'oxyde de chrome pourtant égale à celle de catalyseurs actifs est expliquée, soit parce que l'oxyde est rassemblé en blocs inactifs, soit parce qu'au contraire, il est étalé en une seule couche moléculaire. Ce concept de nombre moyen de couches est évidemment trop imprécis pour rendre compte de l'activité. Il faudrait connaître la véritable distribution du nombre de couches, qui pourrait correspondre à une distribution de types de sites. A chacun d'eux on associerait une constante d'activité qui dépendrait du nombre de couches d'oxyde de chrome déposé localement.

L'existence d'une distribution de sites d'activités différentes a déjà été suggérée par A. CLARK (40) pour expliquer la très large distribution des masses moléculaires obtenues dans la polymérisation de l'éthylène. Nos mesures relatives aux polymères du propène indiquent aussi une distribution très étalée de masses. Cependant, le comportement très différent des catalyseurs envers les deux oléfines est mis en évidence par le grand écart de leurs vitesses de polymérisation et par les produits obtenus. On peut penser qu'il existe des sites communs pour la polymérisation des deux monomères, mais de constante d'amorçage ou de polymérisation bien supérieure pour l'éthylène. D'autres sites seraient inactifs pour le propène, ou demanderaient des conditions spéciales (activation à plus haute température) pour se développer. Enfin des sites n'auraient d'activité que pour le propène, qu'ils transformeraient en oligomères. Ceux-ci seraient dus à la polymérisation par les ions carbonium formés grâce à l'acidité du support (41-42-43). La présence de nombreux isomères s'explique par les réactions de chacun des



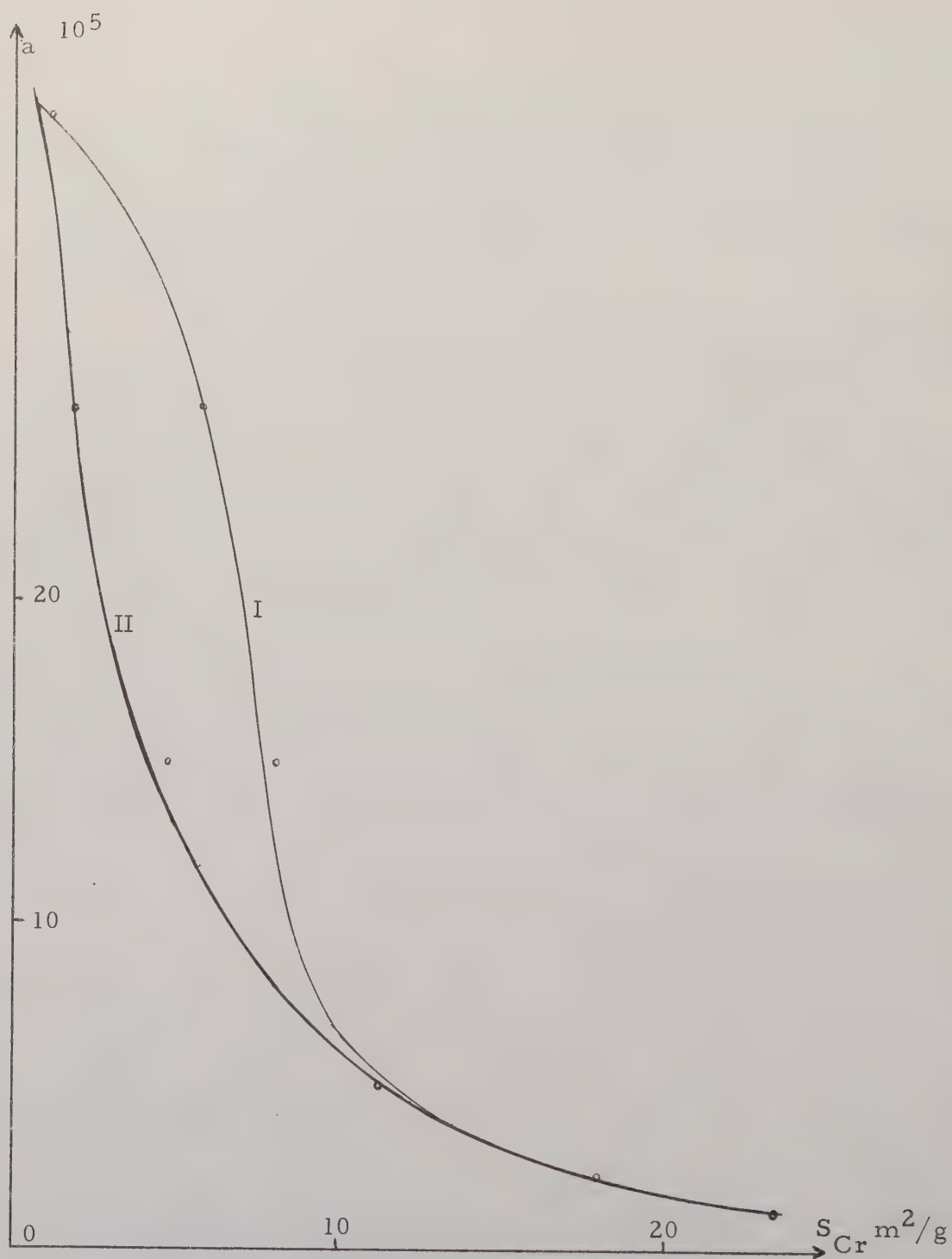


Fig. 21 - Activité oligomérisante a , en fonction de la surface couverte par l'oxyde de chrome.

deux types d'ion permis par la dissymétrie de la molécule. A cette polymérisation s'ajoute le craquage des produits formés, qui peuvent alors co-polymériser sur les sites actifs vis-à-vis de toutes les oléfines, mais à des vitesses très inférieures à celles des homopolymérisations. Ainsi, l'abondance d'hydrocarbures de faible masse moléculaire et de bas polymères serait due à la fois, à l'action du support et aux réactions de transfert.

Il est possible que le dépôt de chrome modifie cette action du support : la courbe de la figure 21 montre en effet que l'activité oligomérisante décroît quand la surface couverte par l'oxyde de chrome augmente. Cette courbe est surtout valable pour les catalyseurs où le Cr^{+3} se trouve en notable part (après extraction, mauvaise activation) ou bien le Cr^{+6} à trop faible teneur (quand le Cr total est lui-même en faible quantité). La comparaison des surfaces d'oxyde de chrome mesurées, avant et après extraction, montre que généralement, le chrome hexavalent est plus dispersé que le trivalent : celui-ci peut cependant, à faible teneur, être complètement étalé et aussi se trouver partiellement en surface, s'il est en fort pourcentage. Si l'on pense qu'il n'a pas d'action dans l'oligomérisation, la seule surface active à considérer sera celle du Cr^{+6} : on obtient alors la courbe II (fig. 21) dont la décroissance rapide indique, à nouveau qu'au-delà de quelques m^2/g , c'est la polymérisation qui peut devenir prédominante.

En conclusion :

Lors de l'imprégnation, l'oxyde de chrome réagit sur le support, avec les constituants duquel il forme deux composés : l'un avec l'aluminium, inactif et solubilisable, l'autre avec le silicium, susceptible de devenir base de centre actif après traitement thermique (44). A la notion arbitraire de degré moyen d'oxydation, et à sa relation avec l'activité, nous substituons un schéma de centre actif où le chrome lié au support, est recouvert de quelques couches de chrome hexavalent. La surface couverte par l'oxyde de chrome a une importance similaire vis-à-vis des réactions d'oligomérisation, craquage et déshydratation et de plus la composition et le nombre de couches sous-jacentes influencent fortement l'activité polymérisante. Nos résultats ne nous permettent pas de dire si le type de centre proposé agit sous cette forme -éventuellement après réduction du Cr^{+6} par un composé carboné ou par le monomère- (45-46). Il nous paraît hasardeux de proposer un mécanisme, comme l'ont fait certains auteurs (47-48) qui supposent les sites actifs constitués par les atomes de chrome pentavalent. La représentation que nous avançons n'exclut pas la formation de ce chrome pentavalent, par exemple à la zone de contact des couches tri et hexavalentes.

BIBLIOGRAPHIE

1. ZIEGLER K., HOLZKAMP E., BREIL H. et MARTIN H. Angew. Chem., 67, 426 (1955)
2. PHILLIPS PETROLEUM COMPANY Brevet belge 530.617 (1954)
Brevet français 1.135.292 (1957) U.S. Patent 2,825,721 (1958)
3. DANIEL J. C. - Thèse Lyon (1964)
4. GUYOT A., DANIEL J. C., DURRIEU M., J. Polym. Sc. A3-1765 (1965)
5. BORESKOV G. K., DZISKO V. A. et TYULIKOVA T. Ya - Dokl. Akad. Nauk SSSR 136, 125 (1961)
6. DURRIEU M. - Thèse Lyon (à paraître 1967)
7. PLANCK C. J. - Coll. Sc 413 (1947)
8. BARTHOMEUF D., PERRIN M. et TRAMBOUZE Y. - Bull. Soc. Chim. 2, 605 (1966)
9. VOLZ S. E. et WELLER S. W. - J. Phys. Chem. 59, 569 (1955)
10. CHARCOSSET H. TURLIER P. et TRAMBOUZE Y. - J. Chim. Phys. 1249 (1964)
11. PIERCE C. - J. Phys. Chem. 57, 149 (1953)
12. BRIDGES J. M., MAC IVER D. S. et TOBIN M. M. - Actes du 2ème Congrès Intern. Catalyse, Paris 1960, 2, 2161 (1961)
13. CHARCOSSET H., REVILLON A. et GUYOT A. - J. Catalysis (à paraître 1967)
14. FOUQUE D., FOUILLOUX P., BUSSIÈRE P., WEIGEL D. et PRETTRE M. - J. Chim. Phys. 10, 1088 (1965)
15. PRATER C. D. et LAGO R. M. - Advances in Catalysis VIII, 293 (1956)
16. DE MOURGUES L., PERRIN M., SATTONAY F. et TRAMBOUZE Y. - Bull. Soc. Chim. 843 (1965)
17. PERRIN M. - Comptes rendus 254, 269 (1962)
18. WINFIELD M. E. - Catalysis (EMETT) Tome VII, 93
19. DE MOURGUES L., PEYRON F., TRAMBOUZE Y. et PRETTRE M. - J. Catalysis (à paraître)
20. LORTOIR G. et MICHEL A. - Bull. Soc. Chim. Fr. 1166 (1965)
21. ERMAKOV Iu. I., DZISKO V. A. et IVANOVA L. I. - Dokl. Akad. Nauk SSSR 143, 1139 (1962)
22. GAYER F. H. - Ind. Eng. Chem. 25, 1122 (1933)
23. SHEPHARD F. E., ROONEY J. J. et KEMBALL C. K. - J. Catalysis

24. TOPCHIEV A. V. - J. Polym. Sci. 53, 195 (1961)
25. TUNG S. E. et Mc ININCH E. - J. Catalysis 4, 586 (1965)
26. HODGSON R. L. et RALEY J. M. - J. Catalysis 4, 6 (1965)
27. TOPCHIEVA K. V., PANCHENKOV G. M., KALIKO M. A.,
AGAFONOV A. V., FIGUSOVA L. I., KAMAKIN N. M. et
MIRSKY Ya. V. - Fifth world Petroleum Congress (1959)
Section III - Paper 10.
28. RIJNDERS G. W. A. et SCHUIT G. C. A. dans "Cationic Polymeri-
zation and Related Complexes" (P. H. Plesch, ed.) 133 W. Heffer,
Cambridge, Angleterre 1953.
29. BORESKOV G. K., BOUKANAEVA F. M., DZISKO V. A., KAZANSKII
V. B. et PETCHERSKAIA J. I. - Kinetika i Kataliz, 5, 434 (1964)
30. BRIDGES J. M., RYMER G. T. et Mac IVER D. S. - J. Phys. Chem.
66 871 (1962)
31. HOLM V. C. F., BAILEY G. C. et CLARK A. - J. Phys. Chem 63,
129 (1959)
32. JOHNSON O. - J. Phys. Chem - 59, 827 (1955)
33. BARTHOMEUF D. - Comptes rendus 259, 3520 (1964)
- 33_b. BARTHOMEUF D., PERRIN M., TRAMBOUZE T. et PRETTRE M. -
Kinetika i Kataliz (à paraître 1967)
34. TOPCHIEV A. V., KRENTSEL S. A., PERELMAN A. I. et MIESSEROV
K. G. - J. Polym. Sci. 34, 129 (1959)
35. DEREN J., HABER J. M. et SIECHOWSKI J. - "Actes 3ème Congrès
Inter. Catalyse Amsterdam 1964" I, 933
36. DOBYCHIN D. P., TSELLINSKAIA T. F. et PESOTCHINSKAIA O. M. -
Zh. Prikl. Khim. SSSR 35, 264 (1962)
37. POOLE C. P. Jr., KEHL W. L. et Mac IVER D. S. - J. Catalysis 1,
407 (1962)
38. HILL T. Brevet français 1.365.091 (1964)
39. MATSUDA T., ONO Y. et KEII T. - J. Polym. Sci. A1, 4, 732 (1966)
40. CLARK. et BAILEY G. C. - J. Catalysis 2, 230 et 241 (1963)
41. SANDULESCO D., STANESCO L. et IONESCO A. G. - Revue Chimique
Bucarest II, 151 (1960)
42. HOGAN J. P. - Copolymerization (HAM) XVIII, 89
43. TRAMBOUZE Y. - Chimie et Catalyse 49, 21 (1965)
44. HABESHAU J. et HILL T. - "Actes 3ème Congrès Inter. Catalyse
Amsterdam 1964" II, 975

45. TOPCHIEVA K. V., CHARAEV O. K., PERELMAN A. I. et TOPCHIEV A. V. - Neftekhimia I, 6, 780 (1961)
 46. CLARK A., FINCH. J. N. et ASHE B. H. - "Actes 3ème Congrès Inter. Catalyse Amsterdam 1964" II, 1010
 47. BUKANAEVA F. M., PETCHERSKAIA Yu. I., KAZANSKI V. B. et DZISKO V. A. - Kinetika i kataliz 3, (358) (1962)
 48. Van REIJEN L. L. et COSSEE P. - Disc. Faraday Soc. 41, 277 (1966)
-

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

POLYMERISATION DE COMPOSES DE TYPE AROMATIQUE
PAR LE PROCEDE DIT DE COUPLAGE OXYDANT

Vu :

les Membres du Jury,

MM. M. PRETTRE

G. VALLET

Y. TRAMBOUZE

A. GUYOT

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 9 février 1967

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

